

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Možnosti použití polykrystalického diamantu v medicíně

Possibility of using polycrystalline diamond in a medicine

Liberec 2007

Mateusz Fijałkowski

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra materiálu

Studijní program: M 2301 Strojní inženýrství

Obor: 2303 T 002 Strojírenská technologie

Zaměření: Materiálové inženýrství

Možnosti použití polykrystalického diamantu v medicíně

Possibility of using polycrystalline diamond in a medicine

Mateusz Fijałkowski

KMT – 229

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.

Konzultant diplomové práce: dr. Ing. Anna Karczemska – TU Łódź

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 65

Počet tabulek: 22

Počet obrázků: 54

Datum: 25.05.2007

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra materiálu

Hálkova 6, 461 18 Liberec

Telefon: 420 485 353 116, fax: 420 485 353 342

ANOTACE

Diplomant: Mateusz Fijałkowski
Studijní program: M 2301 Strojní inženýrství
Obor: 2303 T 002 Strojírenská technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

Téma práce: **Možnosti použití polykrystalického diamantu v medicíně**
Possibility of using polycrystalline diamond in a medicine

Číslo diplomové práce: KMT - 229
Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.
Konzultant diplomové práce: dr. Ing. Anna Karczemska – TU Lodž

ANOTACE:

Diplomová práce je věnována tématice mikroprůtokových zařízení. Tyto byly představeny v teoretické části. Byly v ní charakterizovány vlastnosti přírodního diamantu ve srovnání s umělým diamantem, vytvořeným za použití technik CVD. Byl také popsán proces polykrystalického vzniku hrubozrnného diamantu vytvářeného metodou MPCVD, na kterém byly provedeny výzkumy. V praktické části byla představena řada experimentů, které charakterizovaly vlastnosti tohoto materiálu a určily jeho použitelnost pro takovéto zařízení. Byla popsána metodika měření výzkumů, získané údaje, způsob jejich obdržení. Tyto výsledky byly zpracovány číselně a graficky, byla také uskutečněná diskuse výsledků.

ABSTRACT:

The subject of the thesis for Masters is microfluidic devices, which are shown in the theoretical part. The devices have been characterised the properties of natural diamond comparing to imitation diamond and produced by technique CVD (Chemical Vapour Deposition). There is also a written description of the process of the creating polycrystalline and the grained diamond by MPCVD (Micro Wave Chemical Vapor Deposition) which were part of experiments which took place. It was proven during practical parts of experiments that they were useful in these kind of devices. By these experiments the measurements, figures and the way they make it is known. These figures have been described numerically, graphically and there was also a discussion about them in detail.

STRESZCZENIE:

Praca magisterska zajmuje się tematyką mikroprzepływowych urządzeń. Zostały one przedstawione w części teoretycznej. Scharakteryzowane zostały w niej właściwości naturalnego diamentu w porównaniu ze sztucznym, wytworzonym przy wykorzystaniu technik CVD. Opisany został także proces powstania polikrystalicznego, gruboziarnistego diamentu MPCVD, na którym zostały wykonane badania. W części praktycznej został przeprowadzony szereg badań, które scharakteryzowały właściwości tego materiału, określiły jego przydatność na takie urządzenie. Została opisana metodyka pomiarów badań, uzyskane dane, sposób ich otrzymania. Wyniki te zostały opracowane liczbowo i graficznie, została również przeprowadzona dyskusja wyników.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

Poděkování:

Touto cestou srdečně děkuji prof. Stanislawu Miturovi za péči, kterou mi věnoval během mého zahraničního pobytu v Liberci a dr. Ing. Anně Karczemské a prof. Ing. Petru Loudovi za prokázanou pomoc a za čas, který mi věnovali během psaní této práce. Chtěl bych rovněž poděkovat všem, kteří se přičinili na vzniku této práce, zejména Mgr. Ing. Zbigniewu Rožkovi, Ing. Štěpánce Tůmové, Ing. Davidu Pospíšilovi za pomoc při realizaci praktické části práce.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 25.05.2007

.....

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Název
DIAMID	Zkratka názvu projektu MNT ERA – NET (DIAMond Microfluidic Devices)
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
cDNA	Komplementární deoxyribonukleová kyselina
μ-TAS	Mikrosystém analýzy (<i>angl. Micro Total Analysis Systems</i>)
PMMA	Polymethylmetakrylát
PC	Polykarbonát
PP	Polypropylen
PDMS	Polydimetylsiloksan
Lab – on – chip	Laboratoř na čipu
In vitro	Výzkum, který se provádí v umělých podmínkách
f_s	Koeficient tření
°C	Stupeň Cesia
K	Kelvin
RIE	Leptání pomocí plazmy (<i>angl. Reactive Ion Etching</i>)
DRIE	Leptání pomocí plazmy s vysokým poměrem hloubky k šířce (<i>angl. Deep Reactive Ion Etching</i>)
CVD	Chemická depozice z plynné fáze (<i>angl. Chemical Vapour Deposition</i>)
PVD	Fyzická depozice z plynné fáze (<i>angl. Physical Vapour Deposition</i>)
LPCVD	CVD při sníženém tlaku (<i>angl. Low Pressure CVD</i>)
PECVD	CVD plazmochemické depozice z plynné fáze (<i>angl. Plasma Enhanced CVD</i>)
MPCVD	Metoda mikrovlnné aktivace (<i>angl. Microwave Plasma CVD</i>)
C	Uhlík
O	Kyslík
Si	Křemík
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
AES	Augerova spektroskopie
EELS	Spektroskopie charakteristických elektronových ztrát
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
SEM	Rastrovcí elektronová mikroskopie
XRD	Difrakce rentgenových paprsků
SAD	Difrakce zvoleného pole elektronů
LEED	Difrakce nízkoenergetických elektronů
RHEED	Difrakce vysokoenergetických elektronů
SIMS	Masová spektroskopie sekundárních iontů
RBS	Spektroskopie rozptylu iontů s velkou energií
SE	Elipsometrická spektroskopie
A	Absorbance, pohltivost
T	Transmitance, prostupnost
R_a	Aritmetická střední hodnota drsnosti
R_z	Střední hloubka drsnosti
R_{max}	Maximální hloubka drsnosti
HV	Tvrdost podle Vickerse



OBSAH:

I. Úvod.....	11
II. TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1. Mikročipové zařízení.....	12
1.1. Rozvoj techniky mikroprůtokových zařízení	12
1.2. Technologie vytváření mikrostruktur.....	15
1.3. Materiály mikročipů.....	16
1.4. Dostupnost mikroprůtokových zařízení na trhu.....	17
2. Alotropie uhlíku.....	18
3. Diamant.....	23
3.1. Historie diamantu.....	23
3.2. Krystalický uhlík → diamant.....	24
3.3. Vlastností přírodního diamantu.....	25
3.3.1. Mechanické vlastnosti.....	25
3.3.2. Optické vlastnosti.....	26
3.3.3. Elektrické vlastnosti.....	27
3.3.4. Tepelné vlastnosti.....	28
4. Porovnání vlastností přírodního a umělého diamantu.....	30
5. Technika depozice diamantových vrstev z plyné fáze metodou CVD.....	31
6. Umělý diamant jako materiál pro mikroprůtokové zařízení.....	33
6.1. Parametry procesu vytvoření diamantu.....	33
6.2. Vytváření diamantu metodou MPCVD a jeho vlastnosti.....	34
7. Postup produkce diamantového mikroprůtokového zařízení.....	37
8. Způsoby výzkumu diamantových podloží získaných metodami CVD.....	38
8.1. Metody.....	38



III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	40
1. Cíl výzkumu.....	40
2. Metodika výzkumu.....	40
2.1. Zobrazování povrchu s použitím optického mikroskopu.....	41
2.2. Fraktografie povrchu vrstvy polykrystalického diamantu s použitím konfokálního mikroskopu.....	42
2.3. Výzkum metodou rentgenové mikroanalýzy a rastrovacího mikroskopu...	43
2.4. Výzkum absorpce materiálu.....	44
2.5. Výzkum metodou difrakce rentgenových paprsků.....	45
2.6. Výzkum drsnosti povrchu diamantu.....	46
2.7. Výzkum mikrotvrdosti diamantu.....	47
2.8. Výzkum nanotvrdosti diamantu.....	48
IV. HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	49
1. Zpracování získaných výsledků.....	49
1.1. Výsledky zobrazování povrchu s použitím optického mikroskopu.....	49
1.2. Výsledky fraktografie povrchu vrstvy polykrystalického diamantu s použitím konfokálního mikroskopu.....	51
1.3. Výsledky výzkumu metodou rentgenové mikroanalýzy a rastrovacího mikroskopu.....	53
1.4. Výsledky výzkumu absorpce materiálu.....	54
1.5. Výsledky výzkumu metodou difrakce rentgenových paprsků.....	56
1.6. Výsledky výzkumu drsnosti povrchu diamantu.....	57
1.7. Výsledky výzkumu mikrotvrdosti diamantu.....	58
1.8. Výsledky výzkumu nanotvrdosti diamantu.....	59
V. DISKUZE VÝSLEDKŮ A SHRNUTÍ.....	61
VI. ZÁVĚR.....	63
VII. POUŽITÁ LITERATURA.....	64



I. Úvod

Mikroprůtoková zařízení, tak zvané mikročipy, jsou destičky nevelkých rozměrů s vyleptanou sítí mikrokánálů a mikrokomor na povrchu, v závislosti na použití. Nejčastěji se vyrábí ze skla, křemene, polymerů, použití v tomto oboru našel také diamant. Mimo jiné je používán do elektroforetických rozvodů během analýzy celých genomů (genomika), nebo během výzkumu bílkovin (proteomika). Tato zařízení mají jeden nebo více kanálů s alespoň jedním rozměrem menším než 50 μm . Tyto umožňují výzkum vzorků v řádech nanolitrů.

Práce je věnována výzkumu polykrystalického diamantu vytvořeného prof. Victorem Ralchenkem z Moskvy. Ten představil svoji koncepci vytvoření mikroprůtokového diamantového zařízení na setkání DIAMID-u, které se konalo 6. března roku 2007 na Lodžské polytechnice. Podal zprávu o provedení diamantového zařízení při využití techniky repliky čili zobrazení. Trojrozměrný obrácený obraz systému mikrokánálů byl vytvořen v křemíkové destičce. V procesu litografie byl nanesen tvar kanálů a následně byly vyleptány metodou iontového leptání s vysokým aspektem poměru hloubky a šířky (DRIE). Na takto vytvořené matici byla nanесena vrstva hrubokrystalického diamantu. Byla získána krystalizací z plynné fáze rozkladem uhlovodíku za sníženého tlaku, podporovaná mikrovlnnou plazmou (MPCVD), s užitím směsi plynů H_2/CH_4 . Po nárůstu diamantu byla odstraněna křemíková forma metodou chemického leptání. Vytvořené destičky byly vyleptány laserem.

Tato práce byla realizována v rámci mezinárodního programu MNT ERA – NET. *Cílem mé práce bylo určení vlastností polykrystalického diamantu vytvořeného metodou MPCVD, který bude využit pro budování mikroprůtokových zařízení.*

V teoretické části byla popsána mikroprůtoková zařízení a charakteristické vlastnosti přírodního diamantu v porovnání s diamanty získanými technikami CVD. Byl také popsán proces vzniku polykrystalického diamantu, na kterém byly provedeny výzkumy.

Praktická část obsahuje experimenty, ve kterých je charakterizován vzorek z materiálového hlediska, jakož i jeho použitelnost ke stavbě mikroprůtokových zařízení. Obsahuje také metodiku prováděných výzkumů, získané údaje a způsob jejich získání.



II. Teoretická část

1. Mikročipové zařízení

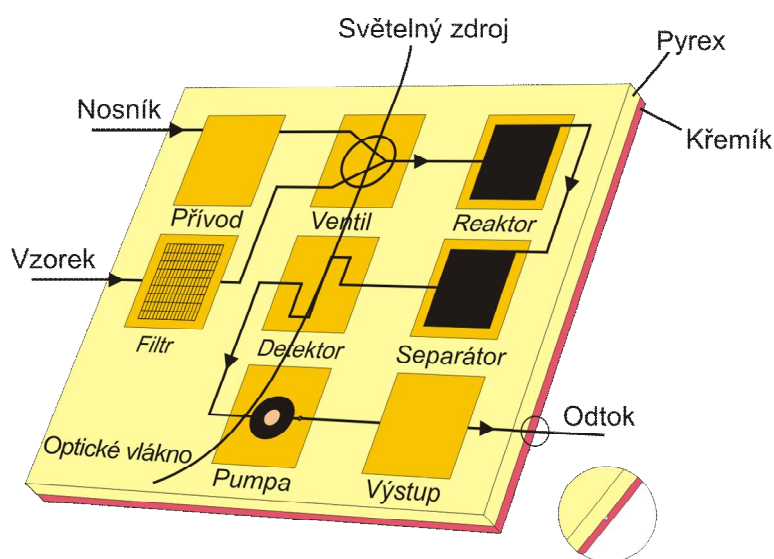
1.1. Rozvoj techniky mikroprůtokových zařízení

Rozvoj civilizace vyvolává stále větší požadavky na současnou analytickou chemii. Stále větší požadavky na kvalitu, ale i na čas potřebný k určování mnoha analytů ve vzorcích se složitou stavbou si vynucují hledání nových metodických a aparaturních řešení. Bylo vytvořeno mnoho projektů týkajících se miniaturizace všech konvenčních technik k analýze biomolekul a vytvoření mikroanalytických přístrojů jako např.[1]:

- Mikročipy
- Genové čipy
- Bioelektronické čipy
- Nanočipy

Mikročipy, zvané rovněž mikroprůtoková zařízení, jsou zhotoveny ze sítě mikrokanálů a mikrokomor a mohou být vybaveny elektrodami. Jsou využívány v elektroforetických rozvodech, chromatografii, sekvenci DNA, směšování kapalin apod. Mikromatice, obecně zvané genové čipy, jsou řada bílkovin, oligonukleotidů, DNA nebo cDNA přichycených k povrchu destiček. Jejich obrovskou předností je to, že ve stejné době mohou být vykonávány stovky nebo tisíce měření. Bioelektronické čipy se od mikročipů odlišují tím, že ve své struktuře obsahují elektronické části. Nanočipy jsou analytická zařízení v rozměrech nanometrů – mikrometrů zkonstruovaná z jednotlivých atomů a částic. Na počátku devadesátých let byla zrealizována koncepce vytvoření mikroproudého zařízení. Jako první toho dosáhl v roce 1992 Manz společně s výzkumným týmem. Mikrotechnologickou metodou vytvořili kanál pro elektroforetické rozvody [2,4]. Elektroforetický čip je destička vytvořená nejčastěji ze skla, křemíku, křemene, polymeru jakož i polykrystalického diamantu s mikrostrukturami na povrchu nevelké destičky vyleptanými metodami užívanými v mikroelektronice. Tato destička je přikryta druhou a tvoří spolu uzavřený celek. Předností takových řešení je zvýšení opakovatelnosti analýzy jakož i její rychlosti, omezení spotřeby činidel. Vytvoření miniaturizovaného zařízení umožnilo spojení

mnoha velmi často komplikovaných a obtížných chemických analýz. Prof. Piet Bergveld z Univerzity v Twente představil během I mezinárodní konference „Micro Total Analysis Systems“ mikrosystém pro komplexní chemickou analýzu tzv. μ -TAS. Tato zařízení se charakterizují tím, že nejméně jeden z jejich rozměrů je v řádu jednotlivých mikrometrů [3]. Umožňují provádění komplexního analytického procesu od vzorkování k analýze výsledků díky jeho vybavení integrovanými podsystémy [4].



Obr. 1. Mikrosystém μ -TAS podle Prof. Piet Berdvelda [5,6]

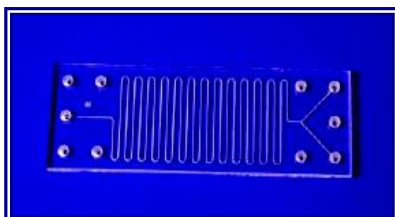
Micro Total Analysis System je malým zařízením, které je vybaveno podsystémy k přípravě vzorku, systémy mytí a čištění, reakčními komorami, kapilárními kanály, pumpami, ventily, detektory, přívody a výstupy pro substance zkoumané i nosné. Čip je propojen s elektronickými soustavami, jimiž je možné řídit jeho práci, a rovněž slouží k analýze údajů.

Mezi hlavní předností μ -TAS-ů patří [7]:

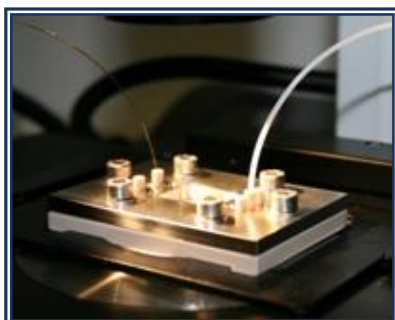
- Možnost provedení analýzy při velmi malém objemu.
- Značné zkrácení doby trvání analýzy. Tento rozdíl vyplývá z toho, že k analýze užíváme stopové množství zkoumaného materiálu. Doba se zkracuje dokonce z několika hodin na jednotlivé minuty. Právě díky miniaturizaci zařízení ke zkoumání DNA se značně urychlil rozvoj genomiky.

- Zmenšení počtu spotřebovaných reagentů dovoluje značné snížení nákladů zvláště při hromadném zkoumání. Dovoluje také zmenšit množství chemických a biologických odpadů, které vyžadují neutralizaci po provedení analýzy. To do značné míry zpomaluje tempo degradace životního prostředí.
- Zvýšení přesností měření.
- Díky tomu, že máme do činění s tak malými zařízeními, můžeme je využít jako přenosné ke zkoumání složení důlní atmosféry nebo zamoření prostředí. Rovněž bude možné provádění vyšetření pacientů v jejich vlastních domech.

Díky miniaturizovaným zařízením byl urychlen rozvoj molekulární biologie, která se zabývá poznáváním a analýzou genů různých druhů a jedinců (genomika), a také odvětví této vědy zabývající se zkoumáním bílkovin (proteomika). Integrace mnoha procesů do jednoho zařízení (lab-on-a-chip) působí na vývoj lékařství, biologie a farmacie.



Obr. 2. Skleněný čip pro chemické analýzy [8]



Obr. 3. Systém Lab-on-a-chip [8]



1.2. Technologie vytváření mikrostruktur

S využitím současné techniky výroba kanálů o přesně stanovených profilech a rozměrech v řádu dokonce jednotlivých μm nezpůsobuje žádné problémy zajišťující tímto volný průtok kapalin nebo plynů. Základními používanými materiály jsou podloží polovodičová (křemík Si, arsenid galitý GaAs) nebo dielektrická (sklo, safír, křemen, umělé hmoty). Technologie leptání může být prováděna dvojím způsobem. Prvním z nich je tzv. mokré leptání, čili ve vodních roztocích kyselin a hydroxidů. Druhým je tzv. suché leptání, čili v plynech za přítomnosti plazmy nebo svazku iontů. Existuje také možnost vytvoření mikrokanálů použitím excimerového laseru KrF.

Technologie vytvrzování mikrostruktur: [9]

I. Fotolitografie

- *fotolitografie UV*
- *litografie svazkem elektronů*
- *litografie rentgenovská*

II. Depozice vrstev

- *CVD (angl. Chemical Vapour Deposition)*
- *PVD (angl. Physical Vapour Deposition)*
 - *LPCVD (angl. Low Pressure CVD)*
 - *PECVD (angl. Plasma Enhanced CVD)*
- *naprašování, napařování*
- *galvanotechnika*

III. Leptání

- *suché leptání*
- *mokré leptání*
- *leptání pomocí plazmy : RIE (angl. Reactive Ion Etching),
DRIE (angl. Deep RIE)*

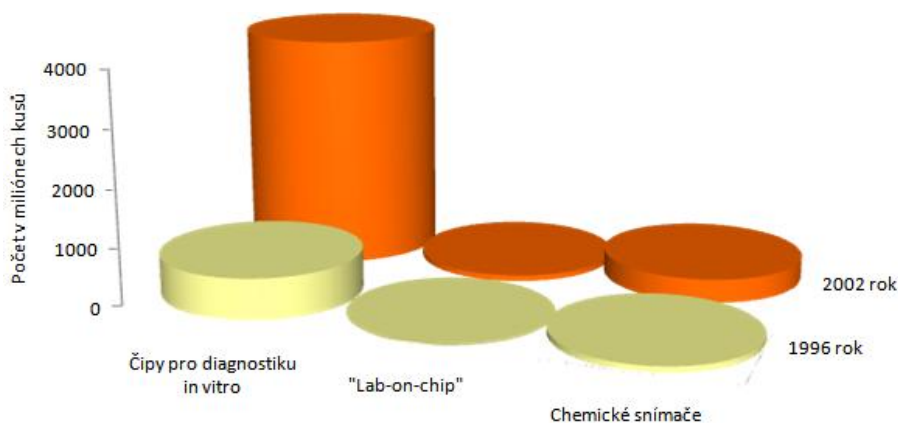
1.3. Materiály mikročipů

Jedním z nejpopulárnějších materiálů užívaných v mikroprůtokové technice je křemík. Bývá ale stále častěji vytlačován sklem a polymery. Hlavní předností skla jsou dobré optické vlastnosti, které umožňují snadnou detekci vyrobeného rozvodu. Polymery jsou zase rozhodně snadnější k výrobě, mají mnohem lepší mechanické vlastnosti i vyšší elasticitu. Vzhledem ke svým výjimečným vlastnostem našel v této technice využití rovněž diamant. V tab. 1 jsou popsány materiály k výrobě čipů.

Tab. 1. Materiály používané k produkci čipů [4].

Č.	Materiál		Literatura
1.	Křemík		[10]
2.	Sklo		[11,12,13,14]
3.	Křemenné sklo		[15,16]
4.	Borové sklo		[17]
5.	Křemík + sklo		[18]
6.	Polymery	PMMA polymetylmetakrylát	[19]
7.		PC polykarbonát	[20]
8.		PP polypropylen	[21]
9.		PDMS polydimetylsiloksan	[22]
10.	Polikrystalický diamant CVD		[23]

Dynamický rozvoj mikrosystémů je způsoben obrovskými možnostmi, kterých můžeme dosáhnout jejich využíváním. Jak je patrné na obr. 4. největší rozvoj těchto systémů připadá na lékařství.





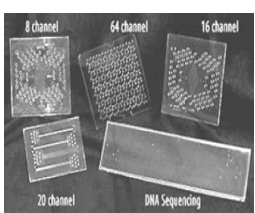



Obr. 4. Rozvoj světového trhu pro vybrané systémy [24]



1.4. Dostupnost mikroprůtokových zařízení na trhu

Tato zařízení našla své hlavní využití v lékařství. Mohou být rovněž využívány v technice. Příklady takového využití mohou být: hlavice inkoustových tiskáren, analyzátory vody, mikrofiltry, mikroventily, mikrosměšovače. Existuje značně širší okruh těchto zařízení, která jsou ještě v etapě závěrečných výzkumů.

Tab. 2. V prodeji dostupná mikroprůtoková zařízení

Název Literatura	Popis Technologie výroby	Snímek
Agilent Technologies (HP 2100) [25]	Jedná se o jednorázový čip k analýze DNA, je vyroben technologií leptání. Montovaný ve vnějších zařízeních umožňuje provedení okolo 10 tisíc analýz denně.	
Debiotech S.A. [26]	Jedná se o inzulínovou pumpu spolu s řídicí soustavou o rozměrech 65 x 38 x 11 mm. Je integrovaná s glukometrem. Zásobník inzulínu postačuje na 7 až 14 dnů práce zařízení.	
Aclara BioSciences Inc. [27]	Je vyráběno na podloží skleněném nebo z umělé hmoty. Hromadně se vyrábí s využitím technologie lisování. Vnější zařízení plní funkci dávkování i analýzy výsledků. Jsou v něm montována podloží k analýze DNA, nádržky na vzorky a reagenty.	
Gene Scan AG [28]	Slouží k biomolekulárním analýzám. Obsahuje výměnná podloží s leptanými celky. Výměnný skleněný čip obsahuje mikronádržky. Ve vnějším zařízení probíhá opracování vzorků.	
Affymetrix [29]	Jedná se o jednorázový čip k analýze DNA montovaný ve vnějším zařízení. Umožňuje provedení několika tisíc analýz denně. Čip je vyroben z křemíku.	
Nanogen [30]	Jedná se o křemíkový čip s mikronádržkami na vzorky, integrovaný s mikroprocesorem řídícím práci zařízení. Zařízení slouží k analýze DNA. Je v něm 99 měřících zařízení spojených se systémem měřících elektrod.	



2. Alotropie uhlíku

Alotropie (řec. allos – jiný, cizí; tropos – podoba, tvar) – jev výskytu téhož prvku ve dvou nebo více různých strukturních formách (alotropních modifikacích), které se odlišují se také fyzickými a chemickými vlastnostmi, i když vytvářejí tytéž chemické vazby. Příčinou alotropie jsou rozdíly v počtu atomů tvořících molekulu např.: kyslík O_2 a ozón O_3 nebo v krystalické struktuře (diamant a grafit).

Uhlík se vyskytuje v několika alotropních modifikacích:

- *Diamant*
- *Grafit (fulleren, nanotrubičky)*
- *Karbin*

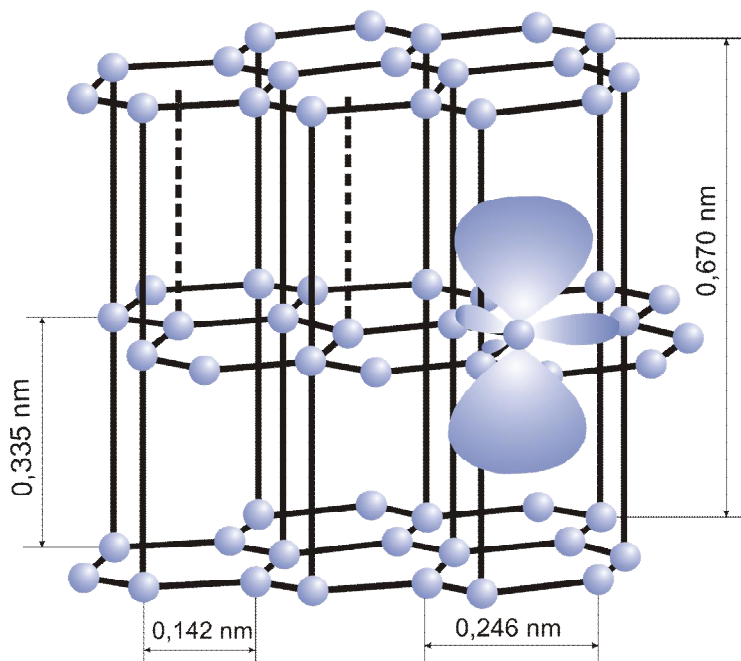
I Diamant. Je nestálou formou uhlíku, jelikož při ohřívání bez přístupu vzduchu monotropně přechází do grafitu. Díky své tvrdosti a velkému součiniteli lomu světla slouží k ozdobným účelům. Podléhá brilantového broušení, které spočívá v takovém výběru stěn a úhlů, aby se odrážel co největší počet paprsků. Tímto způsobem vznikají brilanty a jiné typy brusů. Mnohem důležitější je však využití diamantu k technickým účelům. Nejvíce jsou známy diamantové doly v Brazílii, Jižní Africe, Indii a také v Jakutsku. Podrobné informace o vlastnostech i využití budou popsány ve třetí kapitole práce.

II Grafit. Je druhou alotropní formou uhlíku, vyznačuje se značnou štípatelností. Grafit patří do skupiny materiálů krystalizujících v hexagonální krystalografické soustavě. Skládá se z plochých vrstev položených na sebe, které vyplňují plochy (001) šestiúhelníků, jejichž vzdálenost činí 0,142 nm. Atomy uhlíku jsou uloženy do pravidelných šestiúhelníků (struktura plástve medu). Každý atom ve vrstvě sousedí se třemi atomy. Charakteristickou vlastností hexagonální krystalografické soustavy je to, že v základní rovině krystalové mřížky působí mezi atomy silné valenční vazby prostřednictvím hybridovaných elektronových orbitálů σp^2 . V směru kolmém na tyto plochy se čtvrtý elektron každého atomu nachází v rezonanci mezi třemi sousedními atomy, tvořící slabou přechodovou vazbu typu πp (van der Waals) s atomy ze sousedních ploch. Významné rozdíly v intenzitě atomových vazeb ve vrstvě i mezi nimi způsobují, že je

grafit štípatelný a vyskytuje se v podobě šupin. Velká ložiska grafitu se nacházejí v Rakousku, Brazílii, Číně, Indii, Jižní Koreji, Madagaskaru.

Grafit má ocelově šedou barvu, jeho hustota činí $2,25 \text{ g/cm}^3$, vede elektrický proud a patří do kategorie elektrických polovodičů, jejichž odpor klesá s růstem teploty. Nerozpouští se ve vodě a je velmi měkký. Je schopný tvořit chemické sloučeniny s mnoha substancemi. Nejznámější jsou sloučeniny s fluorem a bromem.

V technickém měřítku je získáván zahříváním antracitu. V přirozené podobě je využíván k výrobě tužek. Grafit vzhledem k dobré elektrické vodivosti, velké odolnosti vůči chemickým činitelům a vysoké teplotě tání a varu je užíván k výrobě uhlíků do obloukových lamp, kartáčů elektrických motorů, kelímků, elektrod užívaných zvláště k získávání hliníku. Z důvodu měkké konzistence, nízkého tření, neaktivity, odolnosti vůči vysokým teplotám se dokonale hodí k výrobě maziv. Jeho specifická roztažnost umožňuje výrobu podložek, pásků a prstenů používaných ve vysokoteplotních podmínkách. Má antikorozi vlastnosti, v souvislosti s tím je užíván k výrobě barev pro ochranu kovových povrchů. Využívány jsou rovněž jeho antistatické vlastnosti k pokrývání podlah. Grafit kontroluje bezdýmné spalování prachu, v souvislosti s tím se jej využívá k výrobě výbušných materiálů. Zpomaluje rovněž neutrony v jaderných reaktorech [35].



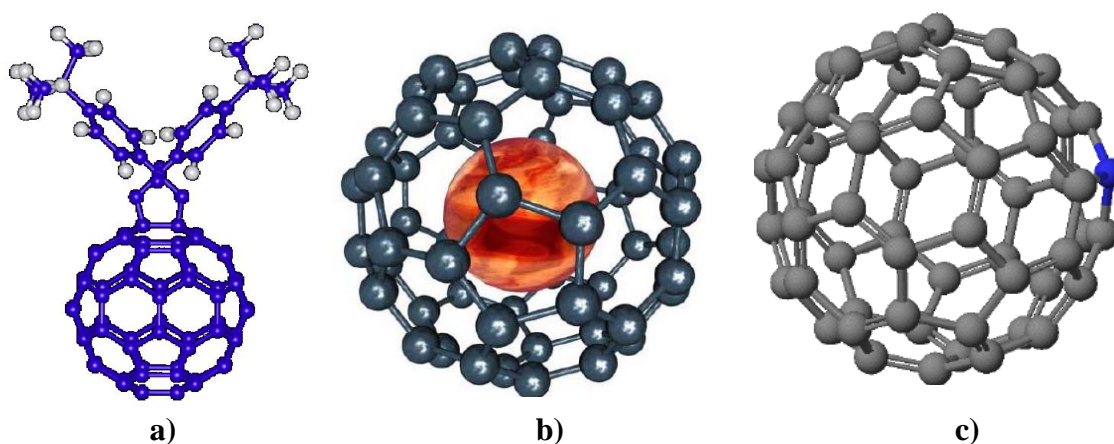
Obr. 5. Krystalografická soustava grafitu s naznačenou elektronovou strukturou kolem jednoho z atomů (tři orbitaly sp^2 kolem roviny (001) a jeden orbital π)

Vzhledem ke struktuře a druhu vazeb vyskytujících se v grafitu, můžeme zařadit do jeho podskupiny fullereny a nanotrubičky.

IIa Fulleren. Jedná se o složku ve stopovém množství objevenou ve vrstvě hlíny bohaté na saze pocházející z křídového období. Jeho malé množství obsahuje saze vznikající v plameni během spalování svíčky. Laboratorně ho získáváme odpařováním grafitu paprskem laserového světla v atmosféře hélia nebo v elektrickém uhlíkovém oblouku. Fulleren je možné získat rovněž vyextrahováním ze sazí za užití benzenu nebo jiných organických rozpouštědel. Fullereny mohou být od sebe odděleny pomocí kapalinové chromatografie [35].

Fullereny dělíme na tři druhy [31]:

- Fullereny exohedrálční – jsou ty, k nimž se připojily „z vnějšku“ cizí atomy.
- Fullereny endohedrálční – jsou ty, ve kterých byl uvězněn cizí atom.
- Heterofullereny – jsou ty, v nichž nastala částečná nebo celková substituce atomů uhlíku atomy jiných prvků.

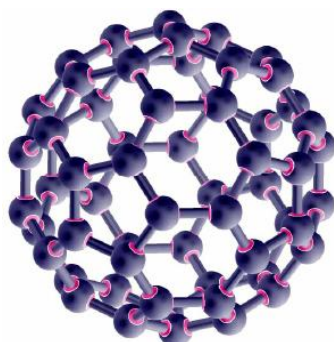


Obr. 6. Klasifikace fulerenů: a) egzohedralne, b) endohedralne, c) heterofulereny [31]

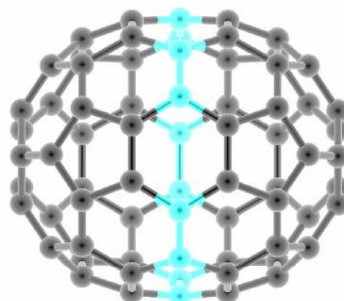
Fullereny, jako měkké žluté nebo hnědé krystalky, se nerozpouštějí ve vodě, naopak snadno sublimují a jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Mohou tvořit takzvané metalofullereny, pokud vevnitř částice fullerenu umístíme atomy kovů.

Částice fullerenu tvořící krystal jsou obrovskými, uvnitř prázdnými symetrickými mnohostěny, které se skládají z několika desítek až několika stovek atomů uhlíku. Nejstálejší fullereny jsou: C₃₂, C₄₄, C₅₀, C₅₈, C₆₀, C₇₀, C₂₄₀, C₅₄₀, C₉₆₀. Nejlépe prozkoumané

v současné době jsou fullereny C_{60} (který se skládá z 12 pětiatomových prstců a 20 šestiatomových, má tvar fotbalového míče) a C_{70} (který se skládá z 12 pětiatomových prstců a 25 šestiatomových, má tvar míče na rugby).



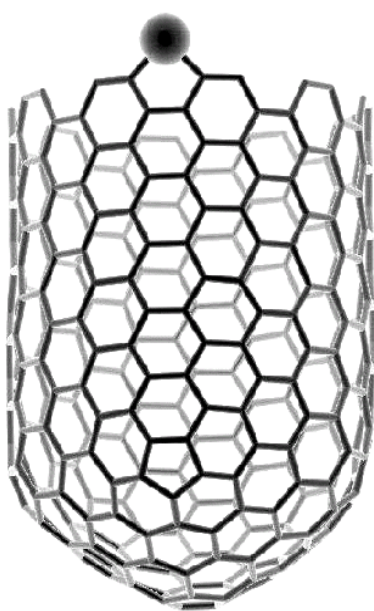
C_{60}



C_{70}

Obr. 7. Nejvíce populární fulereny C_{60} a C_{70} [31]

II b Nanotrubičky. Nanotrubičky jsou grafenové vrstvy, které se mohou svíjet do válcovitých jedno nebo mnohostěnných objektů o průměru 1,2 – 2,0 nm, které jsou uvnitř duté. Vazby mezi atomy uhlíku, které se vyskytují v ploše nanotrubičky, jsou nejsilnější ze všech možných, s tím je spojena jinými materiály nedosažená odolnost vůči roztahování. Mají neobvyklé mechanické a elektrické vlastnosti. Nanotrubičky mohou být uzavřeny polokoulemi fullerenu C_{60} , pokud je průměr fullerenu i nanotrubičky stejný.

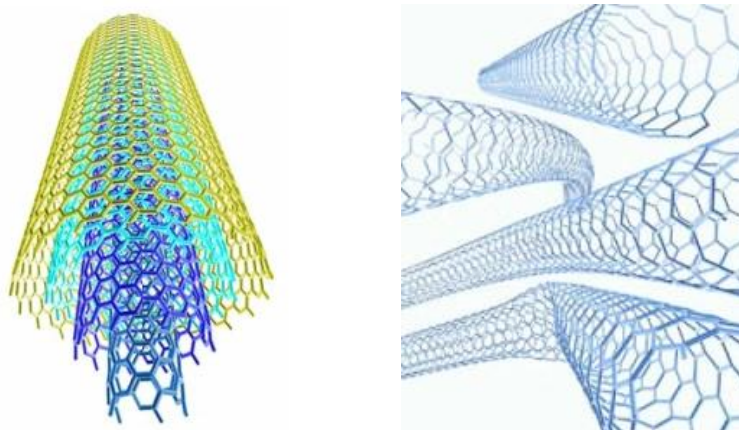


Je možné je vytvořit elektroobloukovou syntézou, rovněž katalytickou, pyrolýzou uhlovodíků, laserovým rozprašováním grafitu nebo vysokoteplotní elektrolytickou syntézou a následným očištěním. Nanotrubičky jsou umělými materiály, dosud nebyly nalezeny v přírodě. Podobně jako v případě fullerenů je možné jejich vlastnosti měnit přidáním atomů různých prvků, jakož i naplněním dutých jader nanotubic atomy a molekulami jiných substancí [32].

Obr. 8. Struktura nanotrubičky [33]

Nanotrubičky dělíme na: [34]

- *Mnohovrstvé* – byly jako první zaznamenány v roce 1991. Skládají se ze soustředných nanotrubiček. Vzdálenost mezi následujícími vrstvami činí 0,34 nm.
- *Jednovrstvé* – byly objeveny v roce 1993. Jsou mnohem významnější, co se týče využití, nežli mnohovrstvé nanotrubičky.

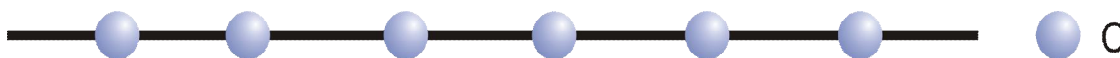


Obr. 9. Klasifikace nanotrubiček: a) vícevrstvé b) jednovrstvé [34]

III Karbin. Uhlík tvoří lineární polymery s řetězovou strukturou zvané karbiny. Jsou získávány rychlým ochlazením uhlíkových par nebo sublimací pyrolytického grafitu nebo rychlým zpevňováním tekoucích kapek uhlíku. Karbiny jsou stabilní do 4500 °C.

Nejznámějšími a nejprozkoumanějšími modifikacemi karbinů jsou: [35]

- α – karbin, který obsahuje acetylovou vazbu $[-C\equiv C-]$ a proto může být označován jménem polyacetylen, hexagonální krystalografická soustava, $z = 144$, $a_0 = 0,892$ nm, $c_0 = 1,536$ nm, hustota $\rho = 2,68 \cdot 10^3$ kg m⁻³
- β – karbin, který obsahuje kumulenové vazby a proto může být označován jménem polykumulen, hexagonální krystalografická soustava, $z = 72$, $a_0 = 0,824$ nm, $c_0 = 1,768$ nm, hustota $\rho = 3,13 \cdot 10^3$ kg m⁻³



Obr. 10. Schéma rozmístění uhlíku v karbinu



3. Diamant

3.1. Historie diamantu

Diamant pochází z řeckého slova *adamos*, což znamená neporazitelný, nepřekonatelný. Prvními lidmi, kteří poznali diamanty, byli starověcí obyvatelé Indického poloostrova. Dobývali diamanty z bohatých ložisek v oblasti Kollor v Golkondě, nedaleko svatého města Haidarábád. Z Indie se diamanty začaly dostávat ke kmenům obývajícím pobřeží Středozemního moře. Popularita diamantu v Evropě započala mnohem později, teprve v období křížových výprav. Diamanty se stávaly nejceněnější ozdobou rytířů a duchovenstva. Po mnoho desítek let měla Indie monopol na dodávku broušených diamantů do Evropy. První zmínky o indických diamantových polích pocházejí již z roku 1630. Jisté stopy je možné najít také ve starých indických rukopisech pocházejících z r. 400 př.n.l. V dnešní době mezi země, které mají největší těžbu diamantu, patří Jihoafrická republika [36].

Existuje mnoho hypotéz týkajících se vzniku diamantů. Nejspornějším problémem je vymezení etapy krystalizace. Nyní se soudí, že diamanty vznikají z alkalické morfické magmy ve velkých hloubkách v řádu 80 kilometrů a více, při teplotě 1100 – 1300 °C a za velmi vysokého tlaku v řádu tisíců atmosfér. Tyto mezní podmínky, nutné ke krystalizaci diamantu z původního uhlíku přítomného v magmatu způsobují, že se tento minerál vyskytuje v přírodě poměrně řídce.

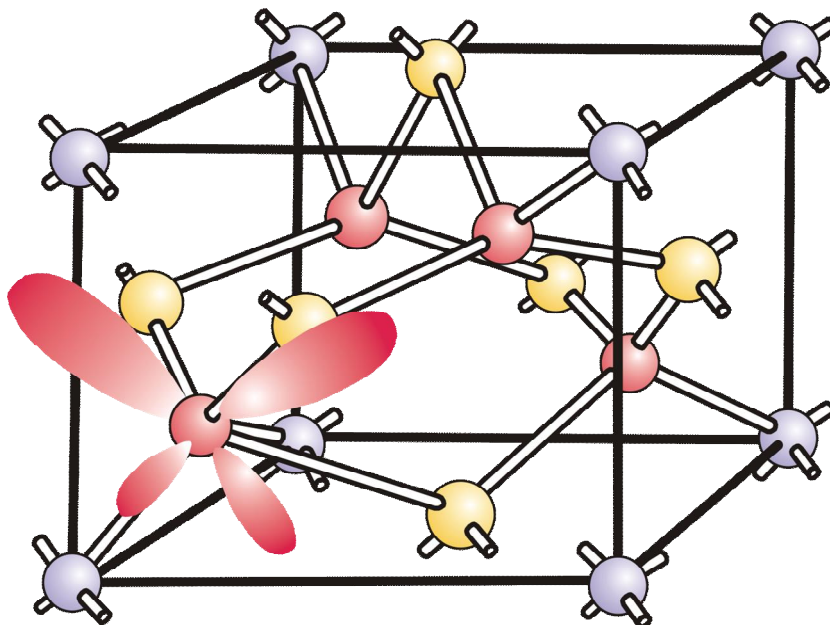
Ještě na počátku 20. století byly při dobývání diamantů užívány primitivní promývačky připomínající období „zlaté horečky“. V současné době se využívá velmi nákladných průmyslových metod. Zásaditá hornina, vytěžená z hloubi země, se rozdrobí v drtičkách, poté se promývá vodou. Silný pramen vody směřuje rozdrobenou horninu na stoly pokryté tenkou vrstvou tuku. Diamanty, jelikož jsou těžší, se zachycují na tuku, zbývající části odnáší voda [37]. Koncem 18. století (roku 1772) chemik Antonie Laureat Lavoisier odhalil, že diamant je jednou z alotropních modifikací uhlíku – nejčastěji se vyskytující společně s grafitem.

Obr. 11. Krystal diamantu [38]



3.2. Krystalický uhlík → diamant

Ušlechtilý kámen je obvykle nejznámější formou diamantu, jedná se výlučně o pravidelnou, plošně centrovanou krychlovou strukturu (face – centered cubic obr.12). Kromě osmi atomů v rozích a šesti atomů umístěných ve středech stran elementární buňky (žluté), jsou čtyři jiné atomy (červené). Tyto atomy jsou ze sousedních pronikajících sítí a jsou posunuty vůči sobě podél hlavní úhlopříčky o hodnotu jedné čtvrtiny délky této úhlopříčky. Každý uhlík je tetraedricky orientovaný ke čtyřem jiným atomům uhlíku pomocí vazeb σ sp^3 . Atomové vazby tvoří mezi sebou úhly $109,5^\circ$. Nejmenší vzdálenost mezi atomy činí $\frac{1}{4}$ úhlopříčky prostorové elementární buňky. Čtyři $\{111\}$ směry v krychlovém diamantu jsou ve směru vazby. Krystalografická rovina $\{111\}$ se skládá z prstenu šestičlenného uhlíku, atomy se poskládaly tak, že přilehlé atomy jsou střídavě přesunuty nahoru a dolů od roviny. Krystalovou mřížku si je možné představit jako na sobě uspořádané vrstvy šestičlenných prstenů, každý z prstenů v tzv. „židličkové“ konformaci. Ve $\{111\}$ směru je uspořádání typu ABC ABC ABC. Parametr sítě činí $3,56 \text{ \AA}$, vzdálenost C—C ve struktuře diamantu činí $1,54 \text{ \AA}$ a je stejná jako u alifatických sloučenin uhlíku [39].



Obr. 12. Elementární buňka diamantu s naznačenými čtyřmi orbitaly σsp^3 kolem jednoho z atomů



3.3. Vlastností přírodního diamantu

3.3.1. Mechanické vlastnosti

Struktura diamantu je především chemicky velmi stálá a zároveň vyniká výjimečným mechanickými vlastnostmi. Tvrdost, molární hmotnost, tepelná vodivost a index lomu světla jsou vyšší než u jakéhokoli známého materiálu, zatímco jeho stlačitelnost a modul pružnosti jsou nižší než u jakéhokoli jiného materiálu. Má velmi nízkou tepelnou roztažnost, koeficient se rovná $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [39].

Tvrdost. Diamant je nejtvrdší ze všech přírodních materiálů. Tvrdost jakéhokoli materiálu je obvykle definována vtláčováním přesně vytvarovaného indentoru do povrchu zatížením W . Trvalá deformace v povrchu A udává tvrdost H , která se popisuje jako poměr $H=W/A$ a je mírou plasticity materiálu. Indentor tvrdoměru musí být přinejmenším tak tvrdý jako zkoumaný materiál, pro měření tvrdosti diamantu je samozřejmé, že diamantový indentor je za této situace nezbytný. Když se indentor po několika použitích znehodnotí, musí být nahrazen jiným [39]. (tab. 3.)

Youngův modul. Prostor, ve kterém byl materiál podroben deformační síle a vrací se do svých prvotních podmínek, je znám jako elastický prostor. Hookův zákon říká, že poměr síly k přetvoření je přibližně stálý od počátku do konce specifického prostoru. Poměr tahového pnutí k přímkové deformaci je znám jako Youngův modul [39]. (tab.4.)

Tab. 3. Porovnání tvrdosti materiálů [39]

Materiál	Tvrdost podle KNOOPA (298 K)
Diamant	5700 – 10400
Karbid boru B_4C	2250
Karbid wolframu	2190
Karbid titanu	2190
Oxid hliníku	2000
Karbid křemíku	1875 – 3980
Nitrid titanu	1800
Silně uhlíková ocel	400
Měď	40
Zlato	2

Tab. 4. Porovnání Youngova modulu [39]

Materiál	Hodnota Youngova modulu [GPa]
Diamant	1050
Wolfram	340
Ocel	172 – 205
Litina	138
Měď	128
Křemík	113
Zlato	74 – 80
Stříbro	71 – 78
Hliník	69
Olovo	14



Součinitel tření. Tření mezi dvěma povrchy je závislé na mnoha proměnných. Nejdůležitější mezi nimi je samotný druh materiálu, styčný povrch, rychlost mezi pohyblivými povrchy, atmosféra prostředí, teplota a stupeň čistoty. Součinitel odporu se vyjadřuje vzorcem:

$$f_s = \frac{\text{Velikost maximální třecí síly}}{\text{Velikost normálového tlaku}}$$

Velikost maximální třecí síly potřebné k započetí pohybu mezi povrchy je vždy větší než velikost potřebná k zajištění stálosti pohybu. Tyto součinitele jsou obvykle rozděleny na dynamický a statický [39]. (tab. 5.)

Hustota. Mezi lehkými prvky vykazuje diamant nejvyšší hustotu. Ovšem není tak hustý jako materiály těžších prvků [39]. (tab. 6.)

Tab. 5. Součinitel tření [39]

Materiál	Součinitel
Diamant	0,05
<i>Teflon</i>	0,05
<i>Kovy (lubrikované)</i>	0,1
<i>Grafit</i>	0,1
<i>Safír</i>	0,2
<i>Nikl</i>	0,7
<i>Železo</i>	1
<i>Hliník</i>	1,3
<i>Olovo</i>	1,5

Tab. 6. Porovnání hustoty [39]

Materiál	Hustota ·10 ⁻³ [kg/m ³]
<i>Platina, Pt</i>	21,5
<i>Wolfram, W</i>	19,3
<i>Uran, U</i>	18,7
<i>Měď, Cu</i>	8,9
<i>Germanium, Ge</i>	5,4
Diamant	3,52
<i>Hliník, Al</i>	2,7
<i>Křemík, Si</i>	2,42
<i>Grafit</i>	2,25

3.3.2. Optické vlastnosti

Vezmeme-li v úvahu optické vlastnosti, největší zájem vzbuzuje součinitel lomu světla a optická absorpce při dané délce vlny a teplotě. Tabulka 6 ukazuje vzájemné srovnání součinitele lomu světla za pokojové teploty poblíž IR. Diamant byl původně klasifikován svými vlastnostmi mezi typy I a II. Později byl dodán dodatek a a b. Typ I má velký obsah dusíku. Pokud je nahromaděný (nejvíce v přírodním diamantu), pak se jedná o typ Ia. Pokud je rozptýlený (nejvíce v umělém diamantu), pak máme do činění s typem Ib. Typ II prakticky dusík neobsahuje. Typ IIa je vysoce izolační a má nezjistitelné množství bóru, zatímco v typu IIb bor převyšuje dusík [39]. (tab.7.)



Tab. 7. Porovnání optických vlastností [39]

Materiál	Index lomu
Germanium, Ge	4,00 – 4,10
Křemík, Si	3,42 – 3,50
Diamant	2,41 – 2,44 (656 – 486 nm)
Safír	1,58 – 1,83
Voda	1,33 – 1,34
Oxid hořčíku	1,62 – 1,77

3.3.3. Elektrické vlastnosti

Polovodičové vlastnosti diamantu jsou (s výjimkou pohyblivosti elektronu) fakticky nedosažitelné. Hallův součinitel přírodního diamantu se nachází v rozmezí od 10^{12} při 140 K do 10^5 při pokojové teplotě. Pohyblivost elektronových děr v přirozeném diamantu může činit $1800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ale může dosahovat až $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Z polovodičů, které jsou v praxi využívány, pouze germanium a antimonid india vykazují vyšší pohyblivost děr, dokonce tehdy tyto ostatní materiály prokazují slabě nasycené rychlosti děr a nízkou dielektrickou stálost. Elektrický odpor vlastní přirozenému diamantu dosahuje až $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$. Dielektrická tangenta úhlu ztrát (angl. dielectric loss) je užitečná pro využití tam, kde je diamant užívaný jako substrát pro mikrovlny. Charakterizuje ztráty energie během polarizace dielektrika způsobené jejím rozptýlením. Velikost tg úhlu ztráty společně s relativní prostupností představuje hlavní kritérium popisující použitelnost daného dielektrika [39].

Tab. 8. Porovnání elektrických vlastností [39]

Vlastnosti	Diamant	Křemík	Arsenid Galia GaAs
Rozestup pásma [meV]	5450	1100	1430
Pohyblivost elektronů [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sek}$]	2000	1500	8500
Pohyblovost děr [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sek}$]	1800	600	400
Průrazné napětí [$\text{V}/\text{cm}\cdot 10^6$]	10	5	6
Měrný odpor [$\Omega\cdot\text{cm}$]	10^{16}	10^3	10^9
Rychlost elektronů [$\text{cm}/\text{s}\cdot 10^7$]	2,7	1	1
Dielektrická konstanta	5,7	11	12,5
Tangenta úhlu ztrát [$\cdot 10^{-4}$]	2	100	16



3.3.4. Tepelné vlastnosti

Tepelná vodivost. Diamant má 2000 W/m·K, je tedy nedostižitelným tepelným vodičem. (Tab. 9.) Tuto vlastnost si nesmíme plést s měrným teplem materiálu – vlastností, v níž diamant nemůže konkurovat jiným materiálům. Když je dusík zaveden do diamantu a je soustředěn tak jako v typu Ia (nejvíce v přírodním diamantu), tepelná vodivost je redukována na 30 – 50 % maximální hodnoty. Polykrystalická umělá diamantová vrstvička dobré kvality obvykle vykazuje tepelnou vodivost ve směru růstu 55 % jednotlivých krystalů. V rovině růstu 25 % jednotlivých velikostí krystalů je typičtější, ale tato čísla jsou závislá na velikosti zrn.

Teplo může být předáváno v pevných látkách jedním ze dvou hlavních mechanismů. Nejpopulárnější je ten s pohybem vodivých elektronů. Tento mechanismus je nejrozšířenější v kovech a slitinách. Vodivost elektronů při nižších teplotách je kriticky závislá na rozmístění vedoucích elektronů na znečištěních a defektech sítě tj. rozptyl elektron – defekty W_o . Ve vyšších teplotách je rozptyl vedoucích elektronů v důsledku teplotních výkyvů krystalické sítě, tj. rozptyl elektron – fonon W_L musí být stálý. Celkový elektronový odpor je tedy roven:

$$W_E = W_L + W_o$$

Druhým hlavním mechanismem je mřížková tepelná vodivost. Teplotní vodivost mřížky je závislá na změnách frekvence výkyvů a změnách teploty. Při vysokých teplotách je tepelná vodivost sítě omezena hlavně interakcí fonon – fonon W_U . V takových teplotách je celkový počet fononů proporcionální k teplotě. Průměrná volná cesta fononu je nepřímo úměrná k počtu fononů, s nimiž se může srazit, a je nepřímo úměrná k teplotě. Při nízkých teplotách je výskyt vzájemné interakce fononů velmi málo pravděpodobný. Rozlišují se tři hlavní procesy omezující mřížkovou vodivost: [39]

- Prvním je rozptyl fononů vedoucími elektrony v důsledku tepelných výkyvů krystalové mřížky, tj. interakce fonon – elektron.
- Druhým je rozptyl na dislokacích, tj. interakce fonon – dislokace.
- Třetím je proces rozptylu na bodových defektech, tj. interakce fonon – bodové defekty

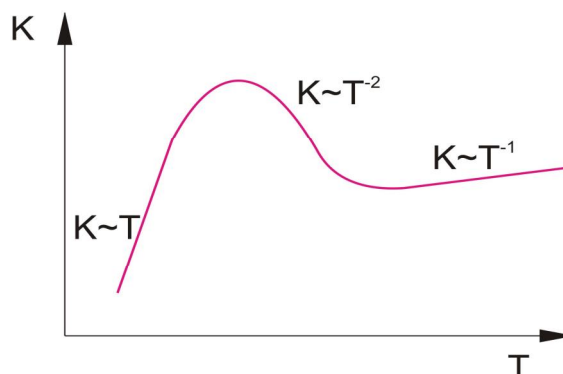
U krystalů kovů a dielektrik se při nízkých teplotách vyskytuje maximum teplotní vodivosti, které vzniká tím, že se zmenší vlastní teplo materiálu zároveň se snížením teploty a vzroste průměrná volná cesta fononů. Průměrná volná cesta je ovlivňována rozkladem izotopů prvku a defekty v krystalu.



V kovech při nízkých teplotách jsou fonony rozptylovány vodivými elektrony a dislokacemi T^{-2} . Poblíž maxima křivky na defektech a přísadách úměrně k teplotě T . Nepřímo úměrně k teplotě T jsou interakce mezi fonony [40].

Tab. 9. Porovnání tepelné vodivosti [39]

Materiál	Vodivost [W/m·K]
Diamant (typ II)	2000
Voda	560
Stříbro	410
Měď	380
Zlato	310
Hliník	230
Wolfram	170
Křemík	150
Železo	180
Titan	20



Obr. 13. Činitel tepelné vodivosti
v závislosti na teplotě [40]

Molární teplo. Specifické vlastní teplo dané hmotnosti substance je množství tepla potřebné ke zvýšení jeho teploty o jeden stupeň. Molární teplo substance je množstvím tepla potřebným ke zvýšení teploty jednoho molu substance o jeden stupeň. Diamant charakterizuje poměrně malé molární teplo. Uplatňuje se lépe jako tepelný vodič než jako rozptylovač tepla [39]. (tab. 10.)

Teplotní roztažnost. Termický součinitel objemové roztažnosti je poměrem změny délky na stupeň Celsia vzhledem k délce při 0 °C. Je přímo úměrná molárnímu teplu. Pro pevné látky je součinitel objemové roztažnosti přibližně třikrát větší než pro délkovou roztažnost. Diamant má velmi malou tepelnou roztažnost [39]. (tab. 11.)

Tab. 10. Molární teplo při 298 K [39]

Materiál	Molární teplo [J/mol·K]
Stříbro	25,5
Zlato	25,41
Měď	24,5
Hliník	24,37
Křemík	19,85
Grafit	8,54
Diamant	6,19
Voda	4,22

Tab. 11. Součinitel tepelné roztažnosti [39]

Materiál	Součinitel [·10 ⁻⁶ /K]
Oxid křemíku	0,5
Diamant (300K)	0,8
Diamant (193K)	0,4
Křemík	2,6
Wolfram (polykrystalický)	4,5
Grafit	8,8
Platina	8,9
Zlato	11



4. Porovnání vlastností přírodního a umělého diamantu

Porovnávání vlastností diamantu CVD s přírodním diamantem je velmi obtížné. Je zřejmé, že umělý diamant dosahuje hodnot blízkých přírodnímu, ale nikdy je nepřevyšší. Může se stát, že některé vlastnosti budou převyšovat (nejčastěji tvrdost, Youngův modul) přírodní minerál, bohužel jiné z nich budou diametrálně zhoršeny. Určité zhoršení vlastností je způsobeno přítomností grafitu, pnutími ve styčné vrstvě mezi podloží a nanosenou vrstvou a jinými defekty. Vlastnosti vytvořeného umělého diamantu se budou významně různit, vyplývá to z vybrané metody tvorby, jakož i zvolených parametrů procesu. Extrémními chemickými a fyzickými vlastnostmi diamant disponuje zároveň ve vysoké teplotě i tlaku. Je nejtvrdějším minerálem nacházejícím se v přírodě. Je charakterizován velmi vysokou tepelnou vodivostí. Je také jedním z nejvíce průzračných materiálů. Je chemicky netečný, má výbornou tepelnou vodivost a odolnost proti otěru. V odlišnosti od přírodního má sloupcovou strukturu. To ve velké míře ovlivňuje tepelnou vodivost. V kolmém směru se tato hodnota systematicky zvětšuje o 10 až 15 % v poměru k podélnému směru. V závislosti na syntéze použité v procesu, diamant získaný metodou CVD nachází využití počínaje lékařstvím a konče průmyslem. V tabulce 12 jsou uvedeny vlastnosti příkladu diamantu vytvořeného metodou CVD porovnané s přírodním diamantem [41,42].

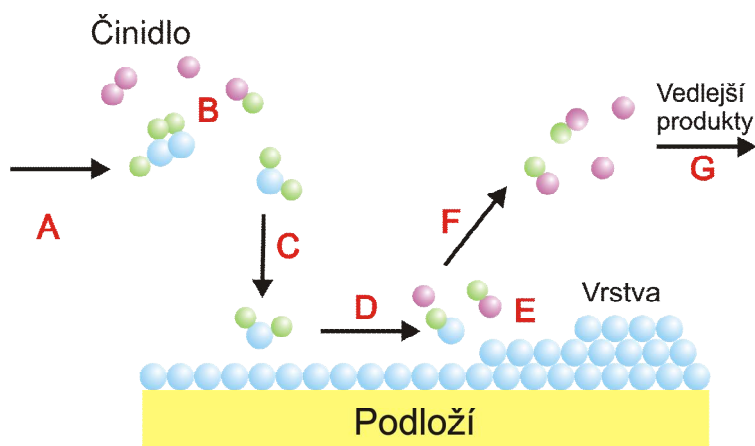
Tab. 12. Porovnání vlastností diamantu získaného metodou CVD s přírodním diamantem [43]

Vlastnost	Jednotka	Hodnota	
		CVD diamant	Přírodní diamant
<i>Tvrdost</i>	kg/mm^2	10000	5700 – 10400
<i>Rychlost zvuku</i>	m/s	17500	18000
<i>Hustota</i>	g/cm^3	3,52	3,52
<i>Youngův modul</i>	GPa	1140	1050
<i>Činitel tepelné roztažnosti</i>	ppm/K	1,1	0,8
<i>Tepelná vodivost</i>	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	0,2	0,2
<i>Index lomu</i>	–	2,41	2,41 – 2,44
<i>Optická propustnost</i>	–	od UV do IR	od UV do IR
<i>Tangenta úhlu ztrát při 140 GHz</i>	–	$<10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
<i>Pohyblivost elektronů</i>	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	2200	2000
<i>Pohyblivost děr</i>	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	1600	1800
<i>Měrný odpor</i>	$\Omega\cdot\text{cm}$	$10^{13} - 10^{16}$	10^{16}

5. Technika depozice diamantových vrstev z plynné fáze metodou CVD

Nápad získat diamant syntézou prostřednictvím metody CVD (*angl. Chemical Vapour Deposition*) za nízkého tlaku představili ruští vědci koncem padesátých let. Od té doby se mnoho vědců pokouší dosáhnout ideálních podmínek potřebných k získání krystalu diamantu. Proces tvoření polykrystalického diamantu je energeticky velmi náročný a podloží dosahují teplot v řádu 1000 °C. Metoda CVD je vysoce složitým procesem syntézy, který využívá uhlík jako zdroj materiálu společně s jinými plyny, které když jsou vhodně vybrány, vážou se formující polykrystalické vrstvy na vhodných podložích.

Klasická metoda vytváření diamantu CVD je proces podporovaný termicky, s odporovým nebo indukčním ohřevem reaktoru, je možné ho provést při atmosférickém tlaku APCVD (*angl. Atmospheric Pressure CVD*) nebo také při sníženém tlaku LPCVD (*angl. Low Pressure CVD*). Schéma je představeno na obr. 14. [44].



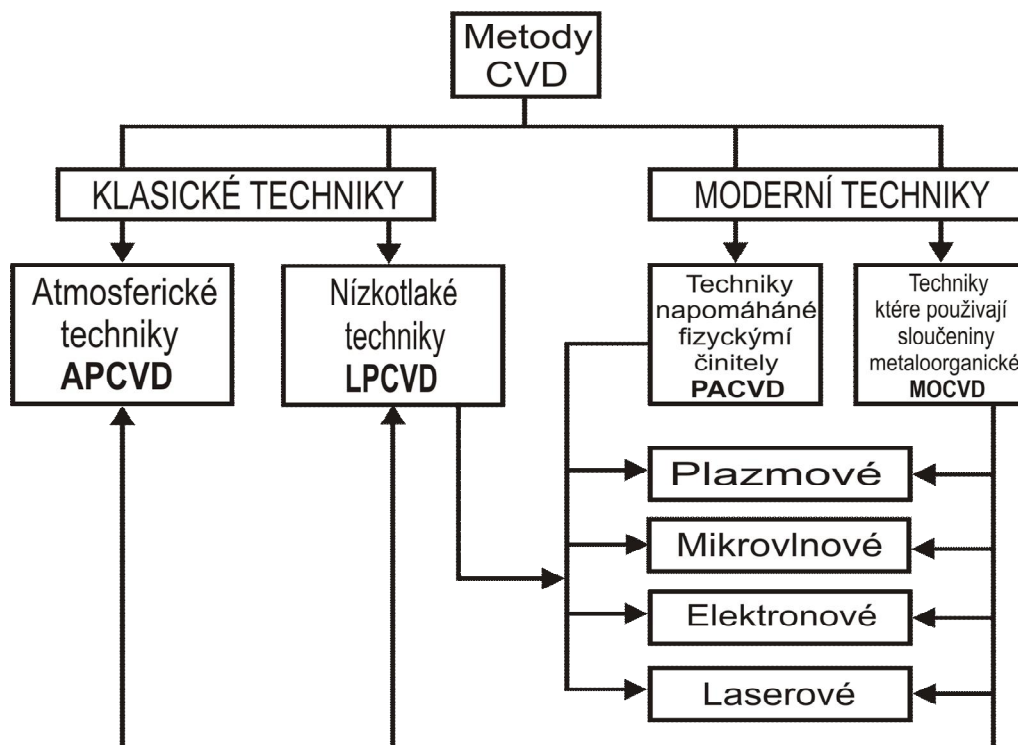
Obr. 14. Etapy klasického procesu CVD [44]

- A – Zavádění plynných reagentů do reaktoru.
- B – Reakce probíhající v plynné fázi.
- C – Difúze a adsorpce produktů, reakce na podloží.
- D – Povrchová difúze adsorbovaných částic.
- E – Chemické reakce na povrchu podloží.
- F – Desorpce produktů reakce.
- G – Odvádění plynných produktů reakce z reaktoru.

Hlavními metodami CVD vytváření diamantových vrstev jsou: [44]

- Ø PACVD (*Plasma Assisted CVD*) zvané rovněž PECVD (*Plasma – Enhanced CVD*) jedná se o nízkotlaké metody vytváření z plynné fáze podporované plazmou. Aktivace prekursorů nastává v důsledku zavedení mikrovln nebo rádiových vln do reaktoru. Tyto metody využívají plynové prekursory.
- MW CVD (*Micro Wave CVD*) – frekvence mikrovln dosahuje hodnoty 2,45 GHz, dosahovaný tlak v komoře má hodnotu 10^{-4} Torr (0,0133 Pa)
- RF CVD (*Radio Frequency CVD*) – frekvence rádiových vln činí 13,56 MHz, dosahovaný tlak 10^{-8} Torr ($0,133 \cdot 10^{-5}$ Pa), maximální teplota 500 °C.
- DCCVD (*Direct Current CVD*) je nejjednodušší variantou PACVD, v níž je luminiscenční výboj vyvolán stálým elektrickým polem. V elektrickém poli reagenty podléhají vybuzení a ionizaci tvořící plazmu.
- Ø MOCVD (*Metall – Organic CVD*), zde jsou k vytvoření reakční atmosféry namísto sloučenin halogenidů užívány sloučeniny metaloorganické.

Dělení metod vytváření diamantových vrstev z plynné fáze s podílem chemických reakcí.



Obr. 15. Klasifikační schéma a závislost jednotlivých technik vytváření povlaků metodami CVD [45]

6. Umělý diamant materiálem na mikroprůtokové zařízení

Ve své práci obšírněji popíšu techniku vytváření diamantových vrstev z plynné fáze metodou MPCVD (*angl. Microwave Plasma CVD*) vzhledem k tomu, že moje zkoumání bude založeno na analýze takového materiálu. Mikroproudé zařízení je vytvořeno touto technikou vzhledem ke specifickým vlastnostem získaného diamantu, které popíšu v další části práce.

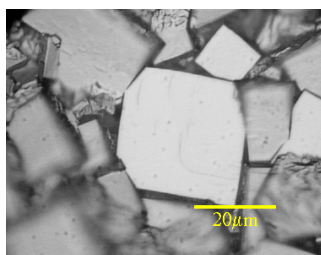
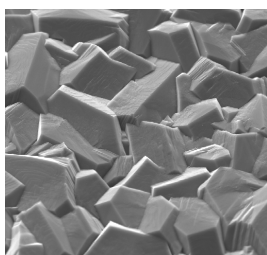
6.1. Parametry procesu vytvoření diamantu

Profesor Victor Ralchenko [46] ve své prezentaci představuje způsob vytvoření vrstvy polykrystalického diamantu zařízením „MPCVD diamond deposition system model DF-100“. Tímto zařízením získal v „General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow“ diamantovou vrstvu o tloušťce 0,5 mm.

Tab. 13. Veličiny procesu vytváření diamantu [46]

Veličina	Hodnota
Složení plynné atmosféry	$1 \div 5 \% CH_4 + H_2$
Tlak	$100 \text{ Torr} = 133,3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$
Rychlost průtoku	1000 sccm
Teplota podloží	$700 \div 900 \text{ }^\circ\text{C}$
Průměr podloží	$57 \div 75 \text{ mm}$ pro tlusté vrstvy
Rychlost vzrůstu	$1 - 7 \text{ } \mu\text{m/hod}$

Po zakončení procesu byla získána následující struktura:



Obr. 16. Struktura zkoumaného diamantu [46]

6.2. Vytváření diamantu metodou MPCVD a jeho vlastnosti

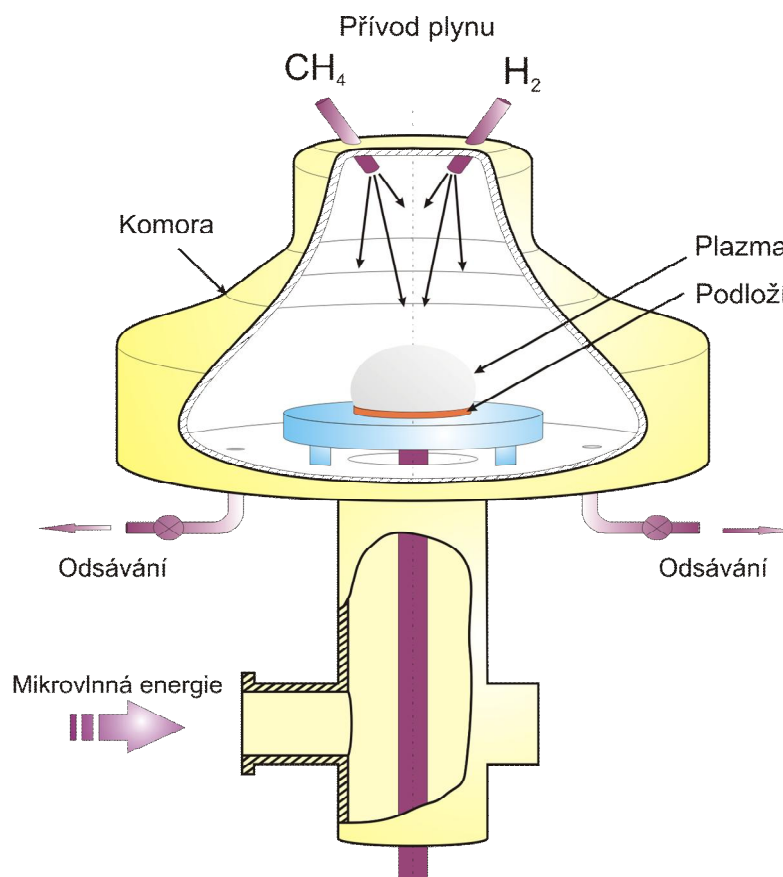
A.J.S. Fernandes a jiní [47] podali v roce 1982 poprvé zprávu o spojení mikrovlnné technologie s technikou vytváření diamantových vrstev z plynné fáze metodou CVD.

Aktivace plazmy mikrovlnou je nejčastěji užívanou metodou pro růst diamantu, je rovněž nejvíce zkoumanou metodou vzhledem k dalším nadějím na vývoj.

Intenzivní užití MPCVD je stimulováno následujícími činiteli:

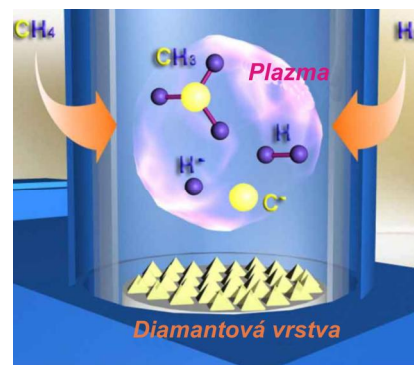
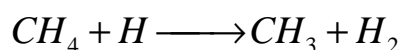
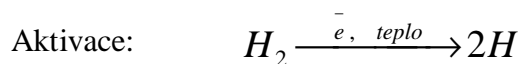
- Stabilita a obnovitelnost mikrovlnné ne-izotermické plazmy, která umožňuje stálé vylučování po desítky a dokonce stovky hodin.
- Vysoká energetická účinnost (vysoká hustota plazmy a nízké stínění potenciálu)
- Potenciál ke zvětšení měřítka procesu na větší podloží.

Standardní využití ukazuje schématický popis znázorněný na obr. 17.



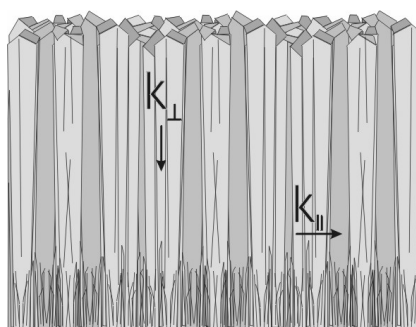
Obr. 17. Schéma metody MPCVD [46]

Plyn obsahuje uhlík naředěný vodíkem (typické 0,2 – 2 % CH_4 v H_2). Reakce probíhající v procesu:



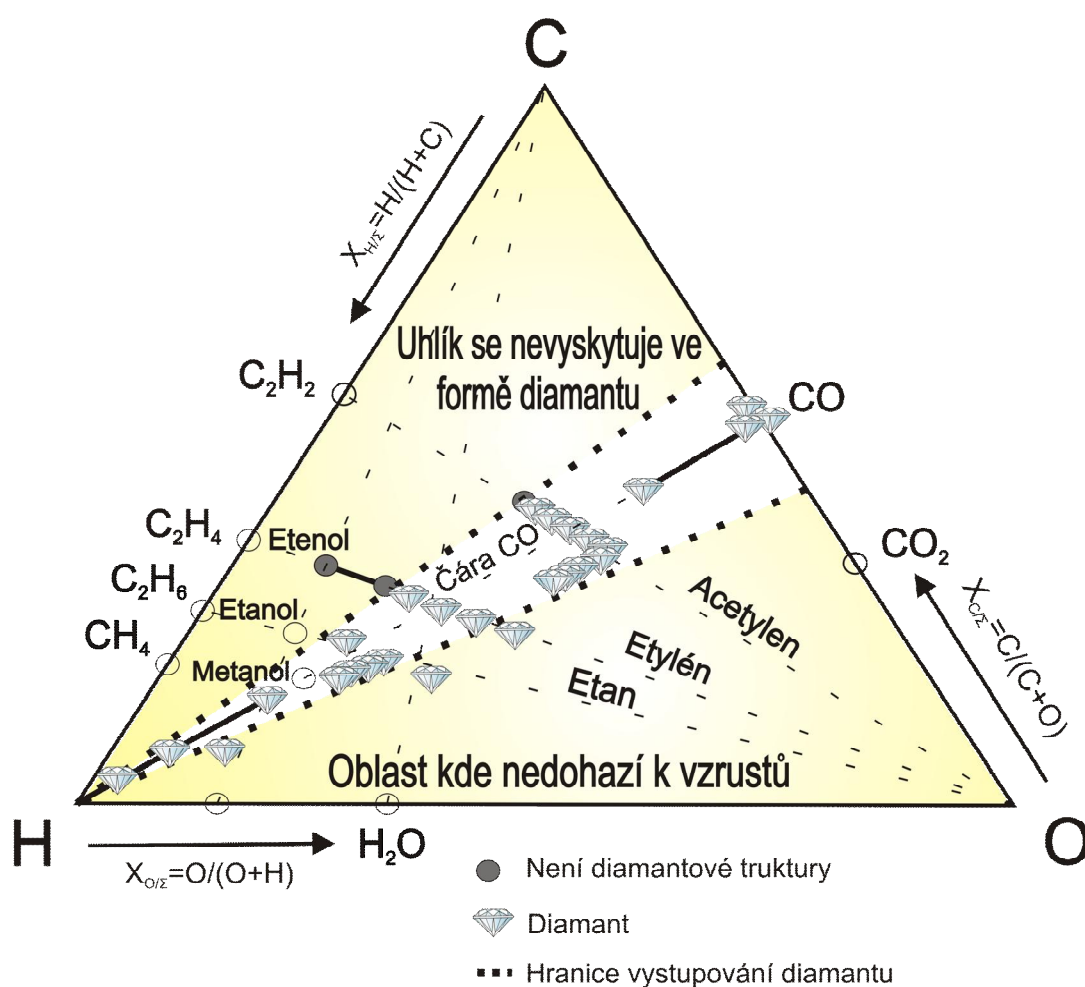
Obr. 18. Reakce probíhající
během procesů [48]

Jsou přivedeny na oxid křemičitý do komory propojené s vakuovou pumpou a vybavenou mikrovlnným induktorem. Obvykle je vzduch z komory vypumpován do 10 – 100 torr (1300 Pa – 13332 Pa). Za takového tlaku může být elektrickým výbojem ve směsi plynů bez obtíží udržována plazma prostředky mikrovlnného záření o frekvenci 2,45 GHz (tataáž frekvence je v domácí mikrovlnné troubě). Plyn obsahující molekulární uhlík a vodík je disociován v průběhu takového proudění. Podloží vytvořené z Si, Mo, oxidu křemičitého je umístěno doprostřed plazmy a zahřáto na teplotu 800 – 1000 °C sálajícím nebo odporovým ohřívacím elementem. Takovým způsobem dosáhneme přesné a stabilní kontroly teploty. Diamant tehdy „zahnízdí“ a roste na povrchu podloží. Získaná polykrystalická struktura má zrna sloupcovitého tvaru. Tepelná vodivost v kolmém směru je o 10 až 15 % vyšší než v rovnoběžném směru, vyplývá to z toho, že nastává rozptyl fononů na hranici zrn.



Obr. 19. Tepelná vodivost diamantu vytvořeného technikou MPCVD [46]

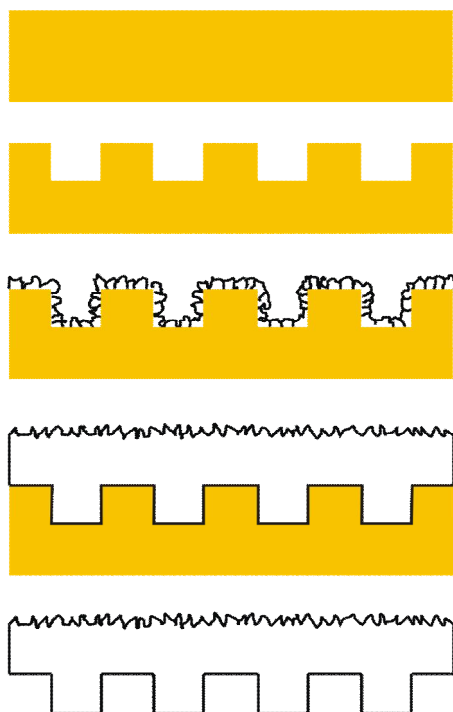
Kromě několika výhod MPCVD převyšujících jiné metody CVD za pozornost stojí stabilita. Součinitel vylučování dosahovaný v současné době touto metodou zůstává vadou. Vyššího tempa růstu a lepší kvality povlaku může být dosaženo vyšším tlakem a koncentrací uhlíku v použitém kyslíku obsahujícím pro doplnění směsi CH_4 a H_2 . Stále častěji jsou jako složky plynů používány směsi jako O_2 , H_2O , CO , CO_2 , alkoholy, éter apod. Toto množství nemůže být příliš velké, protože by mohla být narušena stabilita plazmy. V této metodě se nejčastěji užívá CH_2 a H_2 . Volba množství plynu je velmi důležitým činitelem rozhodujícím o čase, v jakém bude vznikat zrno diamantu, jakož i o tom, zda vůbec vznikne [49].



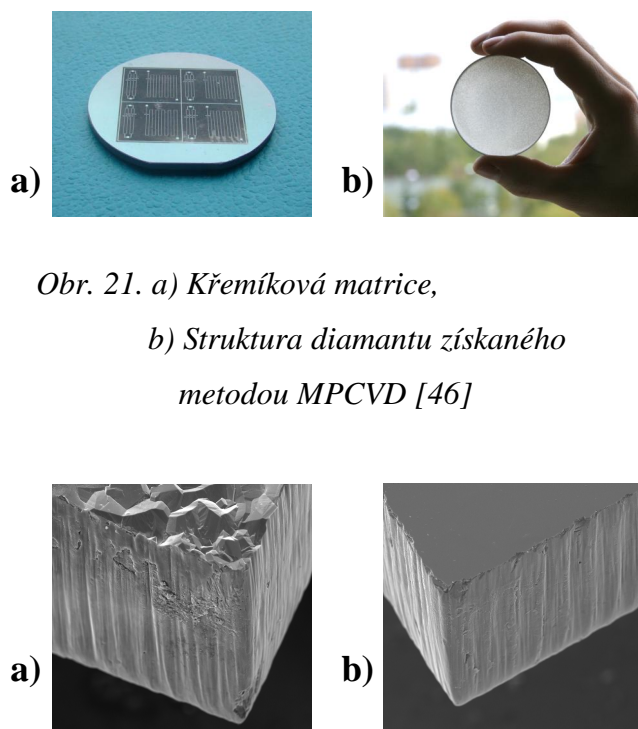
Obr. 20. C–H–O fázový diagram zobrazující body, oblasti, směs plynů odpovídá vytvářejícímu se diamantu [49]

7. Postup produkce diamantového mikroprůtokového zařízení

Jak je známo, diamant je velmi obtížně opracovatelným materiálem, což je spojeno hlavně s jeho tvrdostí. Nejznámějšími technikami opracování diamantu je opracování laserem, plazmové leptání, metoda repliky. Zkoumaný diamant byl vyroben technikou repliky. Ta spočívá na zhotovení trojrozměrného obrazu kanálů v destičce křemíku. Tvar kanálů byl nanesen na křemík metodou fotolitografie, a poté byly zhotoveny ionovým leptáním (metoda DRIE). Tato metoda je užívána, jelikož je nezbytné umožnit maximální odvádění Joulova tepla v procesu elektroforézy. Stejně důležitým činitelem je zvětšení optické cesty k detekci zkoumané substance. V souvislosti s tím by poměr hloubky a šířky kanálu měl být co největší. Na takto zhotovené podloží byla nanесena tlustá (0,5 mm) vrstva polykrystalického diamantu. Byla vytvořena procesem tvorby z plynné fáze MPCVD (*angl. Microwave Plasma CVD*) za užití směsí plynů CH_4 a H_2 . Po vytvoření diamantu byl křemík odstraněn metodou mokrého chemického leptání. Posledním vykonaným procesem bylo leštění povrchu. Nejčastěji užívaným je laserové leštění. Zařízení jsou vybavena víčky pro přikrytí [50].



Obr. 22. Způsob získání mikrostruktury [46]



Obr. 21. a) Křemíková matrice,
b) Struktura diamantu získaného metodou MPCVD [46]

Obr. 23. Povrch: a) neleštěný, b) leštěný [46]



8. Způsoby výzkumu diamantových podloží získaných metodami CVD

Specifické vlastnosti polykrystalického diamantu mohou být charakterizovány standardními fyzikálními vlastnostmi jako je např. lom, úhel odrazu, absorpce světla, jakož i čistě mechanickými. Dále je možné vykonat řadu jiných experimentů, které budou popsány v bodě 8.1.

8.1. Metody

Tab.14. Způsoby výzkumu diamantu vytvořeného metodou CVD [51]

Technika		Základní fyzikální procesy	Získané informace
Oscilační spektroskopie.	Ramanova spektroskopie	Neelastický rozptyl světla spojený s výkyvy krystalické mřížky, které mění polarizaci.	Vazby uhlíku (sp^3, sp^2), zdokonalení struktury, pnutí, velikost krystalického zrna.
	Spektroskopie v infračerveném spektru	Neelastické vzájemné interakce s výkyvy mřížky, které mění dipólový moment.	Chemické vazby (C – C, C – H, C – Si), součinitel absorpce, součinitel lomu, znečištění.
Elektronová spektroskopie.	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	Vybuzení a emise elektronů nastává díky ozáření rentgenovými paprsky.	Druh povrchu, chemická vazba (C, C – O, Si – C), elektrický stav povrchu
	Augerova spektroskopie (AES)	Tvoření vnitřních mezer díky netypické vazbě elektronů, která je následně zaplněna vnějšími elektrony, které se účastní pomocí volného Augerova elektronu.	Složení a druh povrchu, vazby uhlíku (sp^3, sp^2)
	Spektroskopie charakteristických elektronových ztrát (EELS)	Monoenergetická vazba elektronů má nevelkou intenzitu vzhledem ke vzájemnému odtlačování. Elektrony rozptýlené na vzorku probíhají analogickou optickou soustavou jako v monochromatoru. Zabezpečuje to průběh vazby bez závad zobrazení.	Vazby uhlíku (sp^3, sp^2), elektrický stav povrchu.
Mikroskopie elektronů	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	Vysoká energie (50 – 200 keV) elektronová vazba prochází tenkým vzorkem a tvoří obraz – kontrast, který je určen krystalografickou orientací nebo atomovou hmotností.	Vnitřní strukturální poškození (dvojčata, dislokace, hranice fází atp.)
	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	Skenování a zaostřování vazby elektronů (5- 30 keV) nad povrchem a odečet zpětného elektronu emitovaného do obrazu.	Morfologie povrchu.



Pokračování Tab. 14.

Technika		Základní fyzikální procesy	Získané informace
Difrakční metody	Difrakce rentgenových paprsků (XRD)	V závislosti na atomových plochách se rentgenové paprsky odrážejí jen pod určitými úhly. (Braggův odraz)	Parametr krystalické mřížky, orientace krystalu, zbytkové pnutí, identifikace fází struktury.
	Difrakce zvoleného pole elektronů (SAD)	Vysoká energie (50 – 200 keV) vazby elektronů, elastické rozptýlení atomu (Braggův odraz).	Identifikace fází struktury, parametr krystalické mřížky, orientace krystalu zvláště když je vzorek tenký nebo jsou oba rozměry malé (množství je malé).
	Difrakce nízkoeenergetických elektronů (LEED)	Nízká energie (10 – 200 eV) vazby elektronů zpětně rozptýlených na povrchu (Braggův odraz, specifický povrch)	Struktura povrchu. (rekonstrukce)
	Difrakce vysokoenergetických elektronů (RHEED)	Vysoká energie (30 – 100 keV) vazby elektronů zpětně rozptýlených na povrchu (Braggův odraz, malý rozsah, specifický povrch)	Struktura povrchu.
Jiné	Masová spektroskopie sekundárních iontů (SIMS)	Ionizovaný povrch atomu vydává úderem velkou energií (1 – 20 keV) ionty a podrobuje je analýze hmotnosti.	Elementární identifikace a rozklad (včetně H a He), chemická koncentrace, profil koncentrace.
	Luminiscenční spektroskopie	Vybuzení elektronů fotonem nebo záření elektronu ve výsledku způsobuje emisi fotonu.	Elektronový stav, bodové defekty.
	Spektroskopie rozptylu iontů s velkou energií (RBS)	Srážení iontů He^+ (1 – 3 MeV) s „terčem“ atomů vede k předání energie.	Kvantitativní atomové složení (včetně H), profil koncentrace.
	Elipsometrická spektroskopie (SE)	Elipsometrický úhel a pseudomorfické dielektrické funkce jsou charakterizovány liniíovou analýzou metodou regrese (LRA), mnohovrstvá optická technika umožňuje získat nezávislý strukturální parametr.	Mikrostruktura (objemová koncentrace vazeb uhlíku sp^3 , sp^2), hustota, součinitel lomu.

III. Experimentální část

1. Cíl výzkumu

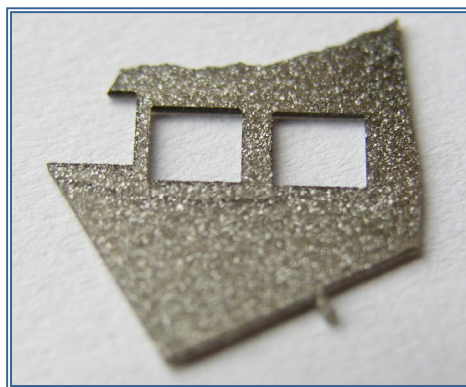
Hlavním cílem experimentů je určení vlastností vrstvy hrubozrnného polykrystalického diamantu vytvořeného metodou MPCVD, který bude využit pro stavbu mikroprůtokových zařízení.

2. Metodika výzkumu

Všechny pokusy byly provedeny na vzorku polykrystalického diamantu vytvořeného metodou CVD. (obr.24.) Jedná se o 0,5 mm vrstvu hrubě krystalického diamantu, získanou krystalizací z plynné fáze rozkladem uhlovodíku při sníženém tlaku za podpory plazmy.

S cílem prozkoumat vlastnosti diamantu byly provedeny následující zkoušky, které určí eventuální vady mikroprůtokového zařízení:

- *Zobrazování povrchu s použitím optického mikroskopu*
- *Fraktografie povrchu vrstvy polykrystalického diamantu s použitím konfokálního mikroskopu*
- *Rentgenová mikroanalýza a rastrovací mikroskopie*
- *Absorbance materiálu*
- *Difrakce rentgenových paprsků*
- *Drsnost povrchu diamantu*
- *Mikrotvrdost diamantu*
- *Nanotvrdost diamantu*



Obr. 24. Vzorek polykrystalického diamantu, na kterém byly provedeny experimenty

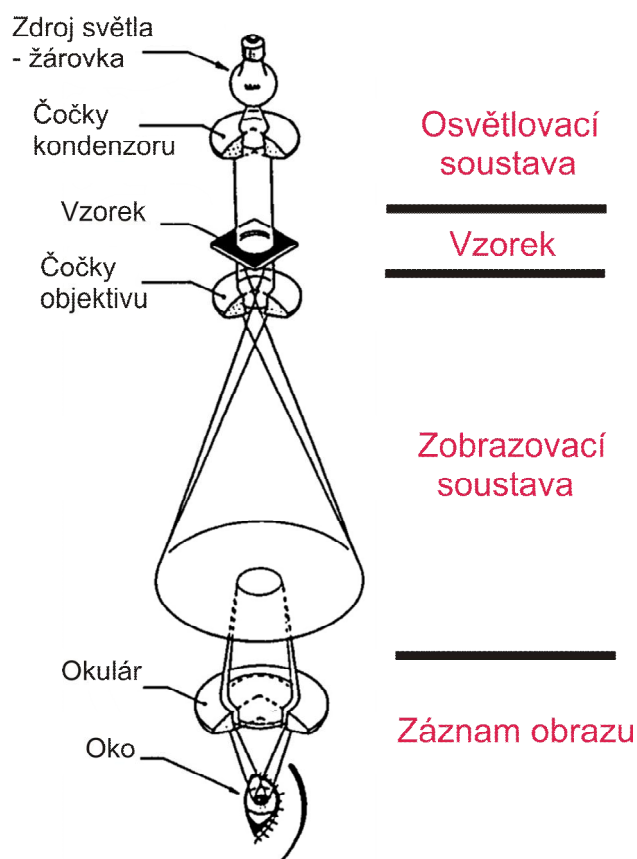


2.1. Zobrazování povrchu s použitím optického mikroskopu



Obr. 25. Světelný mikroskop [52]

Zkouška byla provedena na katedře materiálů strojní fakulty Technické univerzity v Liberci s využitím světelného mikroskopu Nikon EPIPHOT 200. (obr.25.) Mikroskopické zkoušky byly provedeny s využitím světelného mikroskopu a bylo použito zvětšení 50 x, 100 x, 200 x, 1000 x za účelem určení mikrostruktury zkoumaného vzorku. Byla prozkoumána jak strana krystalická, tak vyleštěná.



Obr. 26. Princip získání snímku ve světelném mikroskopu [53]

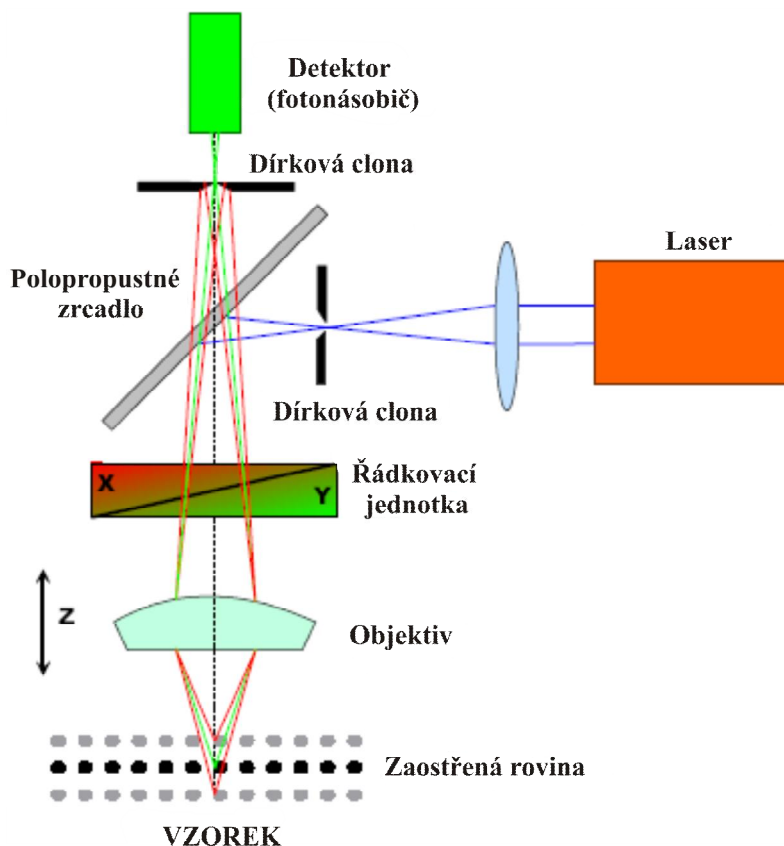
2.2. Fraktografie povrchu vrstvy polykrystalického diamantu s použitím konfokálního mikroskopu



Obr. 27. Konfokální mikroskop [54]

Zkouška byla provedena na fakultě textilní Technické univerzity v Liberci s využitím konfokálního laserového skenovacího mikroskopu OLYMPUS LEXT OLS 3000. (obr.27.)

Struktura povrchu byla zobrazena pomocí tohoto zařízení při zvětšení 10x a 5x, kromě toho pro krystalickou stranu byla použita kolmá mapa zobrazující povrch.



Obr. 28. Schéma konfokálního zobrazovacího systému [55]

2.3. Výzkum metodou rentgenové mikroanalýzy a rastrovacího mikroskopu



Obr. 29. Mikroskop (SEM) [56]

Zkouška byla provedena na strojní fakultě Ústavu povrchového inženýrství a tepelného obrábění Vysokého učení technického v Lodži. Zkoumání struktury a chemického složení bylo provedeno pomocí skenovacího mikroskopu Hitachi S-3000N s modulem pro rentgenovou mikroanalýzu – EDS firmy THERMO NORAN typ QUEST. (obr. 29.)

Obraz z elektronového skenovacího mikroskopu byl získán pomocí „bombardování“ vzorku svazkem elektronů, který je soustředěn na předmětu ve tvaru malé skvrny. Svazek zobrazí pozorovaný prostor řádek po řádku. Soustava zaregistrovala zpětně odrážené elektrony, které procházely vzorkem nebo elektrony sekundární, které byly emitovány ze vzorku v důsledku buzení vzorku elektrony svazku. Navíc bylo zařízení vybaveno modulem pro rentgenovou mikroanalýzu – EDS. Pomocí ní bylo provedena zkouška koncentrace prvků.



Obr. 30. Modul pro rentgenovou mikroanalýzu [57]

2.4. Výzkum absorbance materiálu



Obr. 31. Spektrofotometr [58]

Zkouška byla provedena strojní fakultě Ústavu Biofyziky Vysokého učení technického v Lodži s použitím spektrofotometru UltroSpec 2100 pro. (obr.31.)

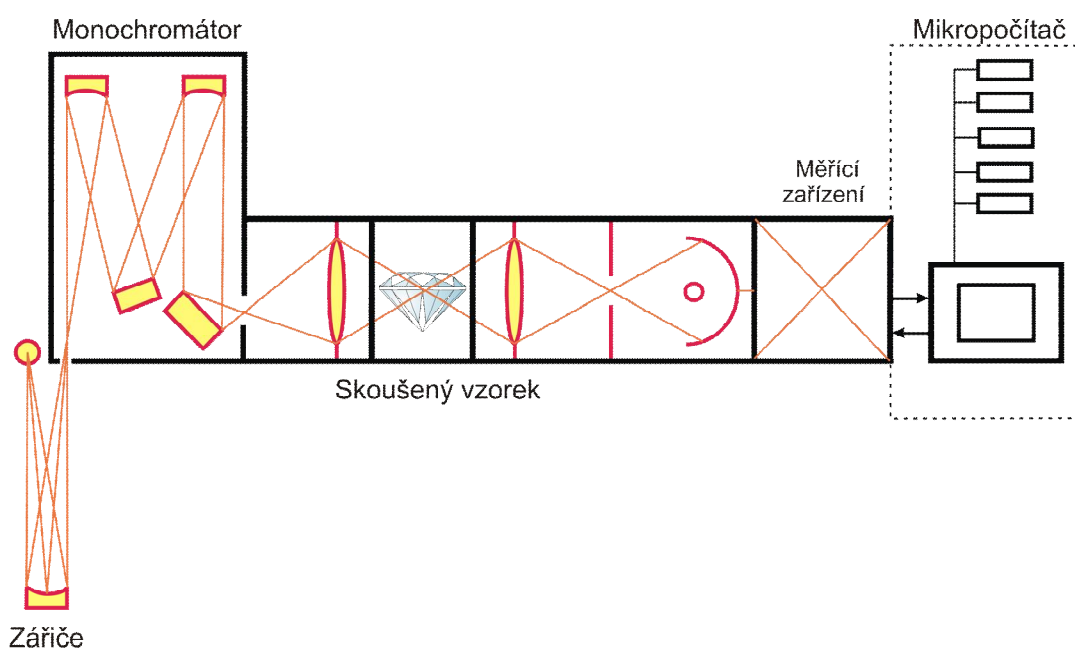
Pomocí tohoto zařízení byla změřena absorbance ve funkci délky vlny. Absorbance je mírou absorpce záření a vyjadřuje se vzorcem:

$$A = -\log \frac{1}{T} = -\log \frac{I_0}{I}$$

Kde: I_0 – intenzita dopadajícího světla

I – intenzita prošlého světla

T – transmittance (prostupnost)



Obr. 32. Blokové schéma spektrofotometru [59]

2.5. Výzkum metodou difrakce rentgenových paprsků



Zkouška byla provedena na jaderné a fyzikálně inženýrské fakultě ČVUT Praha za použitím difraktometru SIMENS typ MS 86–X–A3. (obr.33.)

Metodou otáčeného krystalu byla určena krystalická struktura zkoumaného materiálu.

Obr. 33. Difraktometr

Popis jevu difrakce je zapsán ve tvaru Braggova zákona:

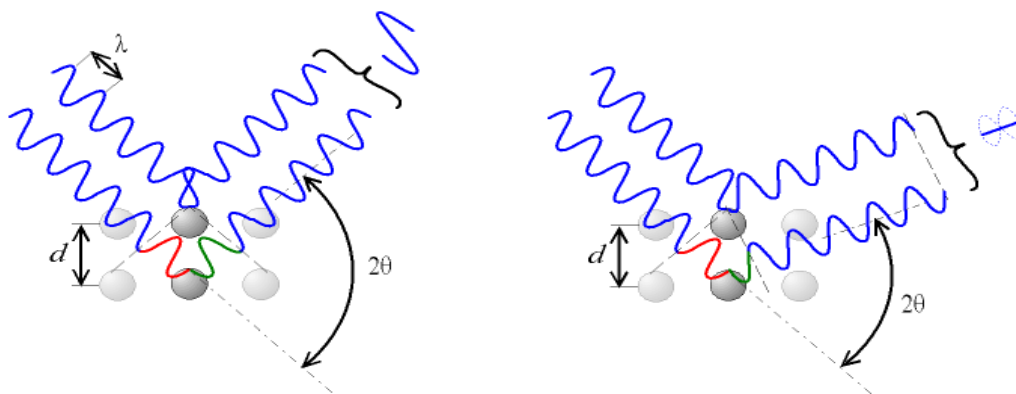
$$n \lambda = 2 d \sin \Theta$$

Kde : λ – je délka vlny použitého záření

d – je vzdálenost dané krystalografické plochy od ostatních ploch

Θ – je úhel mezi původním svazkem a plochou, na které dochází k difrakci

n – přirozené číslo určující následné mřížkové plochy



Obr. 34. Grafická interpretace Braggova zákona [60]

Zákon je formálním zápisem podmínek, které musí být splněny, aby difrakce nastala. Záření, odražené od jednotlivých rovin, se mohou sejít ve stejné fázi a zesilovat se jen tehdy, je-li jejich dráhový rozdíl celistvým násobkem vlny. Při jiné hodnotě dráhového rozdílu se budou tyto vlny vzájemně oslabovat. Záření po difrakci je proto možné zaregistrovat jako signál pocházející od dané struktury [61].

2.6. Výzkum drsnosti povrchu diamantu



Zkouška byla provedena na strojní fakultě Ústavu Biofyziky Vysokého učení technického v Lodži s použitím profilometru Hommel TESTER T1000 (wave). (obr.35.)

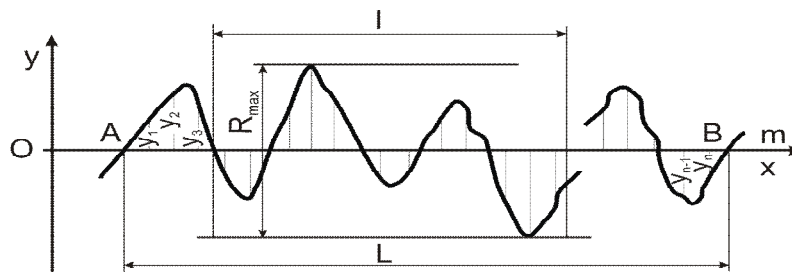
Obr. 35. Profilometr [62]

Měření na tomto zařízení spočívalo ve stanovení parametrů R_a , R_z , R_{max} . Zkouška byla provedena na krystalické i vyleštěné straně. Podstata měření drsnosti spočívá ve styčném posunování diamantového hrotu konstantní rychlostí po zkoumaném materiálu, elektronický modul zapisuje získaná data. Drsnost povrchu byla vyhodnocena pomocí definovaných parametrů drsnosti.

Aritmetická střední hodnota drsnosti R_a je vyjádřena přibližným vzorcem:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} |y_i|$$

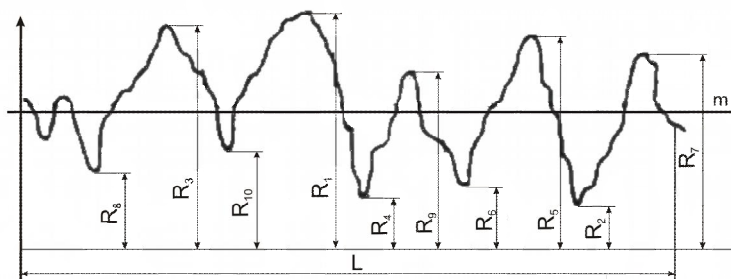
kde: $|y_i|$ - absolutní hodnota vzdálenosti bodů profilu od střední linie na délce L měřeného úseku.



Obr. 36. Geometrická interpretace parametru R_a [63]

Střední hloubka drsnosti R_z je aritmetický průměr výšek pěti nejvyšších vyvýšenin a pěti nejnižších prohlubní profilu drsnosti v rozmezí elementární úsečky.

$$R_z = \frac{(R_1 + R_3 + \dots + R_7) - (R_2 + R_4 + \dots + R_{10})}{5}$$



Obr. 37. Hodnoty potřebné pro definici parametru R_z [63]

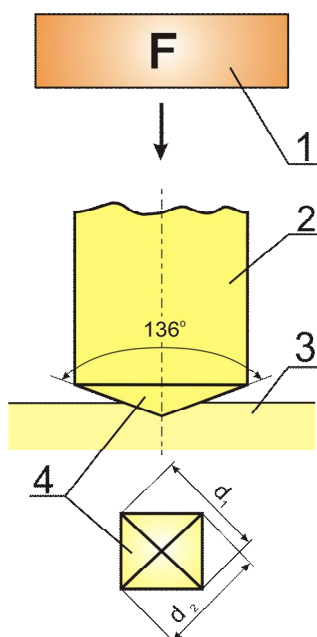
2.7. Výzkum mikrotvrlosti diamantu



Zkouška byla provedena na katedře materiálů strojní fakulty Technické univerzity v Liberci přístrojem Micromet 2101 firmy Buehler, spojeným s počítačem a programem LUCIA G. (obr. 38.)

Obr. 38. Zařízení pro měření tvrdosti [64]

Měření na tomto přístroji se opíralo o Vickersovu metodu. Podstata měření mikrotvrlosti HV se vlastně neliší od podstaty měření makrotvrlosti HV. Podstatný rozdíl spočívá nejenom v použití menších zatížení, ale především na přesnosti realizace hrotu, hladkosti zkoumaného povrchu a jiných elementech, které mají vliv na výsledek měření. Diamantový hrot ve tvaru jehlanu musí mít mezi protilehlými stěnami úhel α roven $136^\circ 20'$ (obr.39.). Tato metoda spočívá na vtlačování hrotu do zkoumaného materiálu. Měření mikrotvrlosti jsou uskutečňovány při malém a velmi malém zatížení. S ohledem na to je možné pomocí nich provádět měření tvrdosti malých elementů nebo elementů o malé tloušťce.



Obr. 39. Měření mikrotvrlosti podle Vickerse

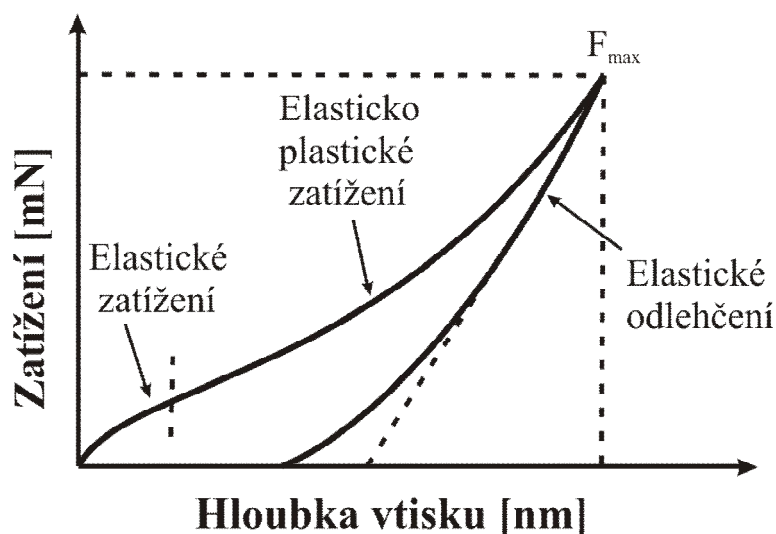
2.8. Výzkum nanotvrdosti diamantu



Obr. 40. Zařízení k měření nanotvrdosti [65]

Zkouška byla provedena na Západočeské univerzitě ve Výzkumném centru nových technologií v Plzni s použitím nanoindentoru Nano Indenter XP. (obr.40.)

Pro zkoumání velmi tvrdých, pružných materiálů není možné provést zkoušku mikrotvrdosti. Je to způsobeno tím, že získaná plocha vniku standardní metodou se vzhledem k pružnosti materiálu po odlehčení zmenšuje, a z toho plyne, že získané výsledky nejsou pravdivé. Zásadní rozdíl ve zjišťování mikrotvrdosti je ten, že neodečítáme plochu vniku pomocí optického mikroskopu. Je určována ze známé geometrie indentoru při pronikání do materiálu. Metoda zkoušek nanotvrdosti vyeliminovala tento nedostatek. Spočívala ve vtláčování do materiálu diamantového hrotu ve tvaru trojstěnného jehlanu. Materiál byl vystaven oscilačnímu zatížení s určitou amplitudou a frekvencí. Přístroj zanalyzoval dynamickou odezvu materiálu na tento způsob zatížení a změřil tuhost jako funkci zatížení. Byla rovněž stanovena hodnota Youngova modulu, vlastnosti charakteristické pro daný materiál.



Obr. 41. Schéma průběhu zatížení v závislosti na hloubce vtisku [66]


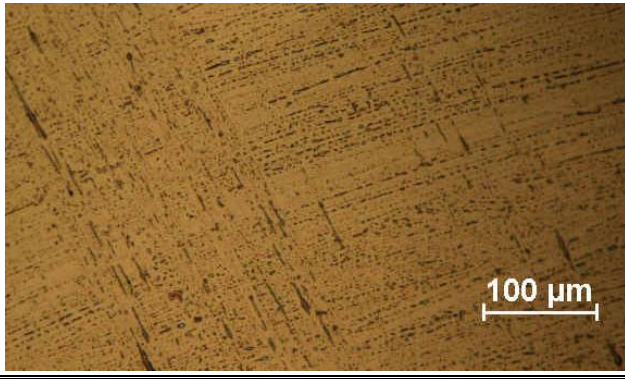
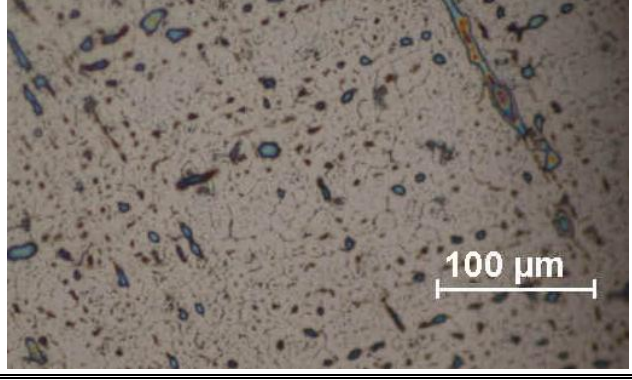
IV. Hodnocení Výsledků

1. Zpracování získaných výsledků

1.1. Výsledky zobrazování povrchu s použitím optického mikroskopu

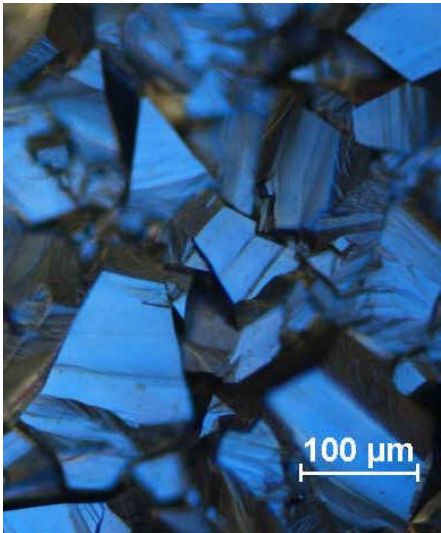
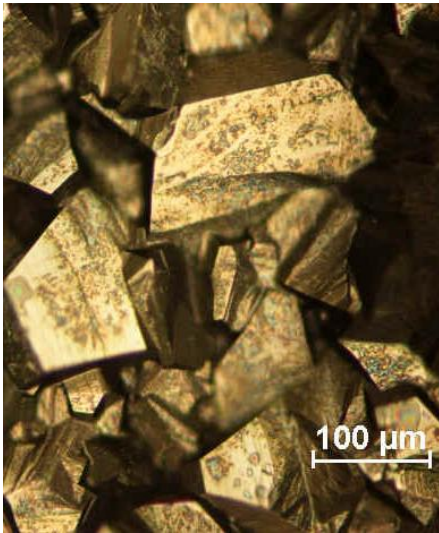
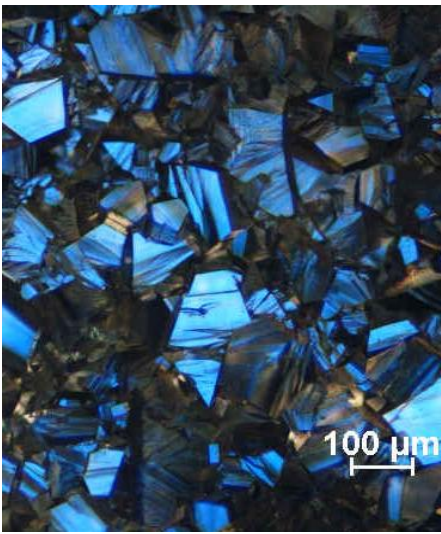
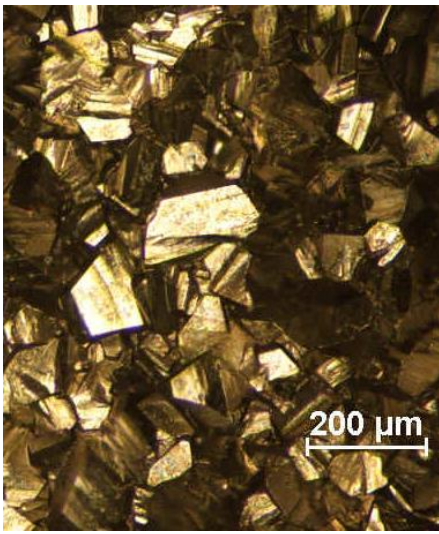
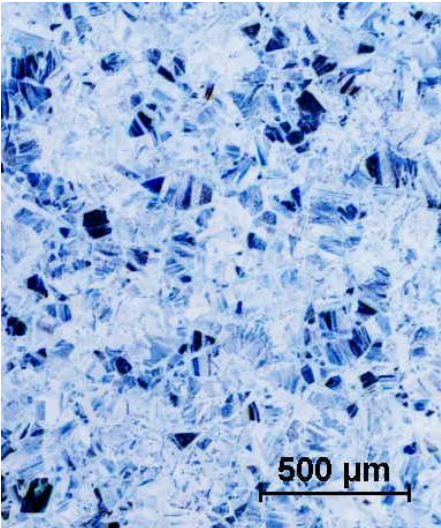
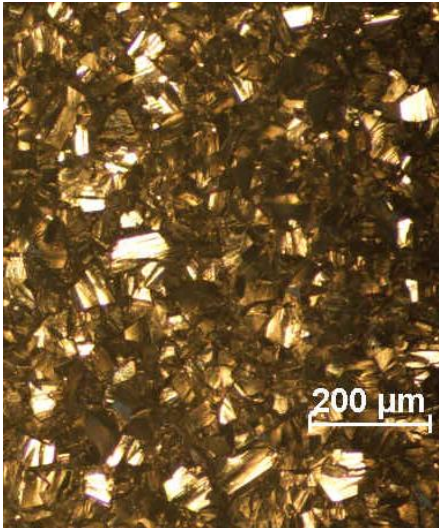
Zkouška byla provedena zároveň pro leštěnou i pro krystalickou stranu. Ke zkoušce byl použitý polarizační filtr za účelem přesnějšího znázornění zrna. Díky této zkoušce byla počátečně odhadnuta velikost polykrystalického zrna diamantu na cca 110 μm .

Tab. 15. Snímky materiálu získané optickým mikroskopem

Zvětšení	Snímky leštěné strany
100x	
200x	
1000x	



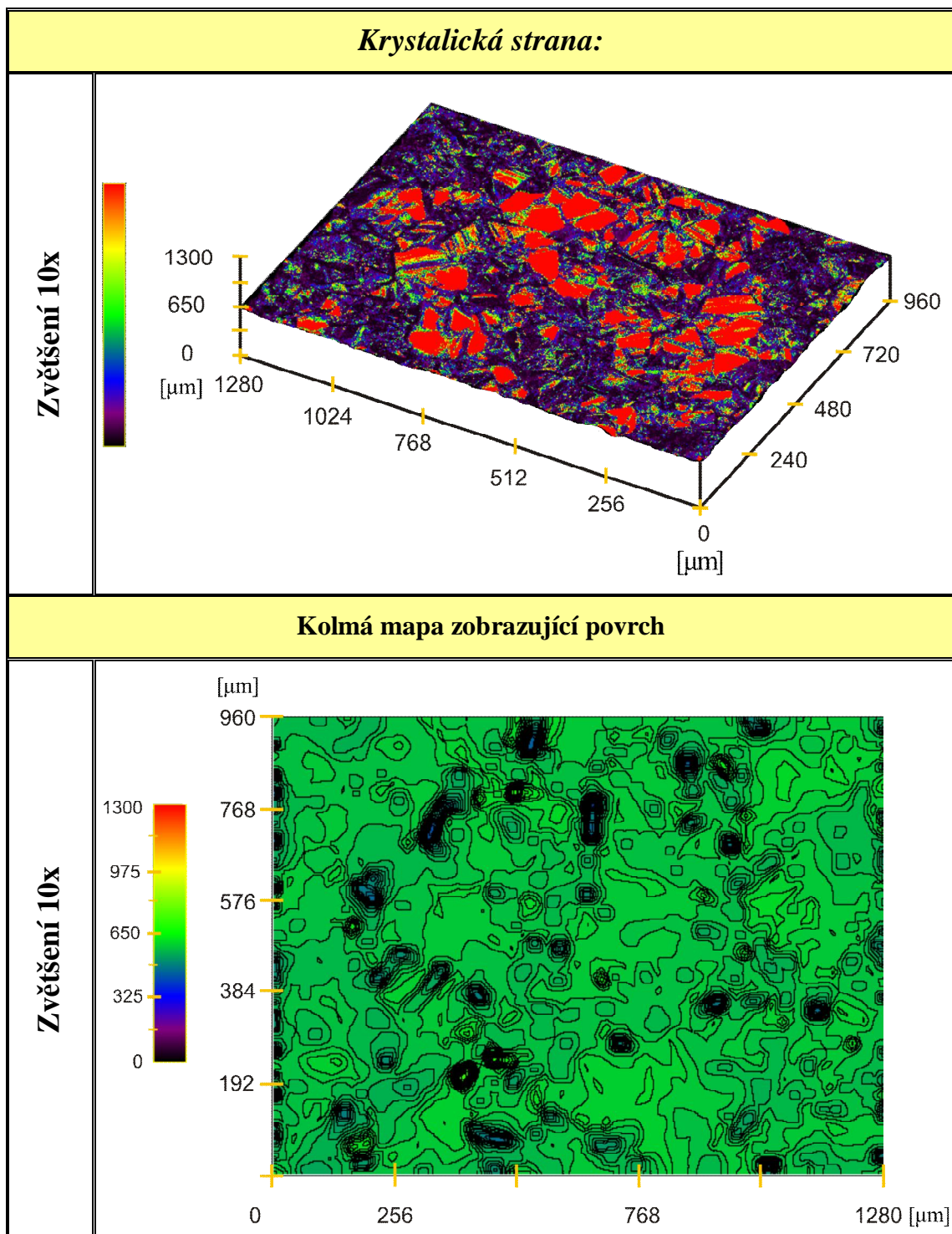
Pokračování Tab. 15.

Snímky krystalické strany		
Zvětšení	Bez použití polarizačního filtru.	S použitým polarizačním filtrem.
200x		
100 x		
50 x		

1.2. Výsledky fraktografie povrchu vrstvy polykrystalického diamantu s použitím konfokálního mikroskopu

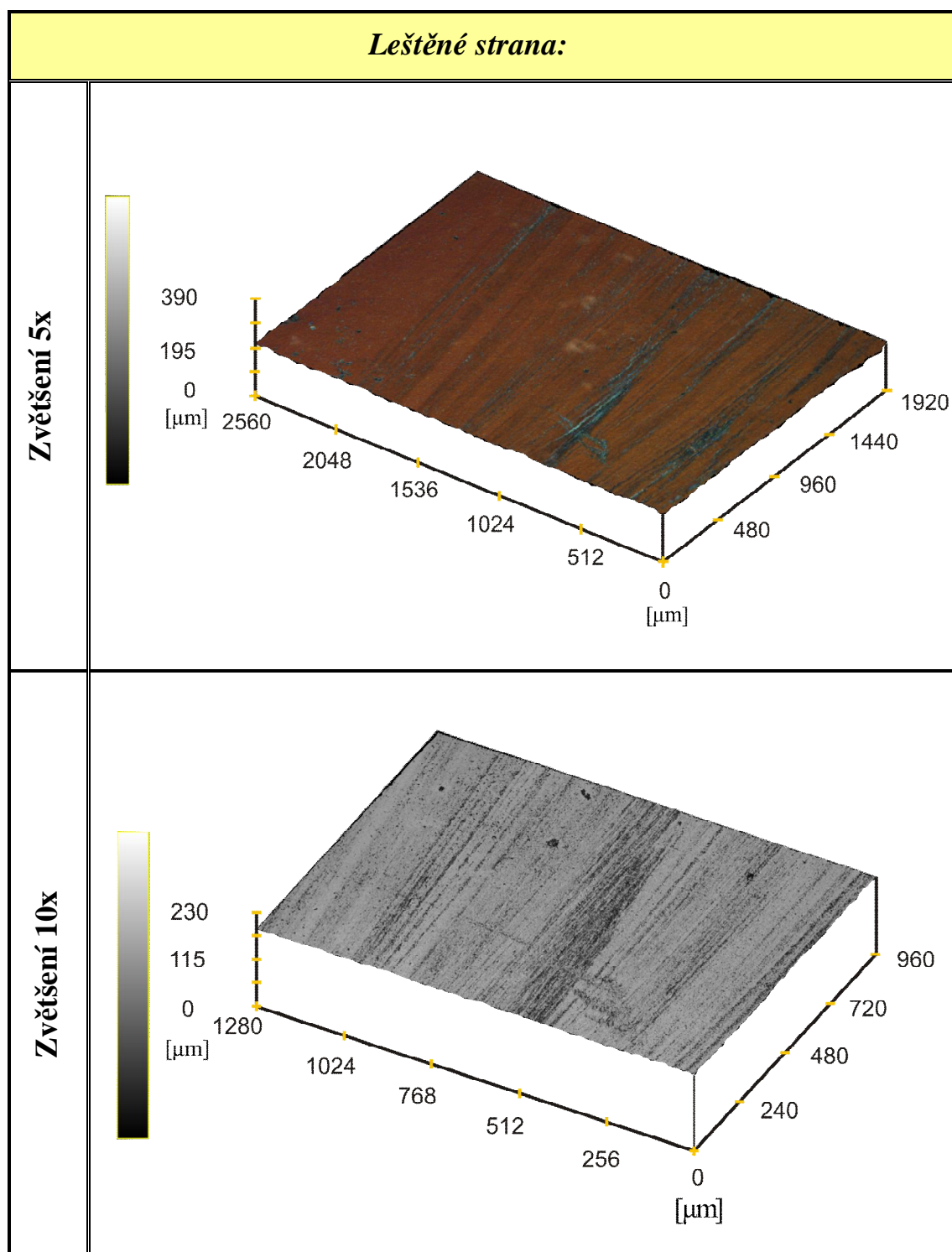
Tato metoda umožnila znázornění zkoumané plochy ve třech rozměrech (prostorově).

Tab. 16. Snímky krystalické strany získané konfokálním mikroskopem

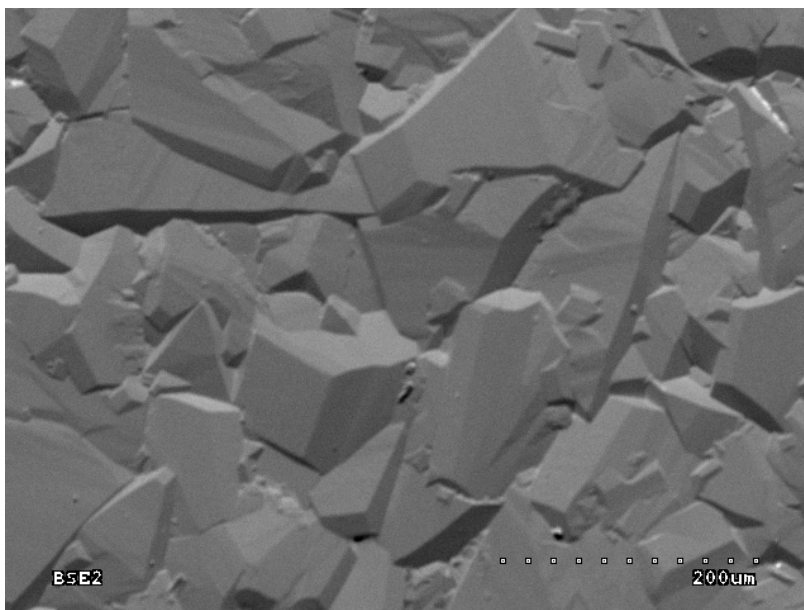


Zkouška s použitím konfokálního laserového skenovacího mikroskopu má smysl u struktur s nerovnostmi plochy v řádu 30 μm . Je to spojeno s vzorkováním laseru. V návaznosti na to na fotografiích pro vyleštěný povrch vidíme jediné ploché povrchy bez viditelných vad. Přesněji budou zobrazeny pomocí určení parametrů drsnosti.

Tab. 17. Snímky leštěné strany získané konfokálním mikroskopem

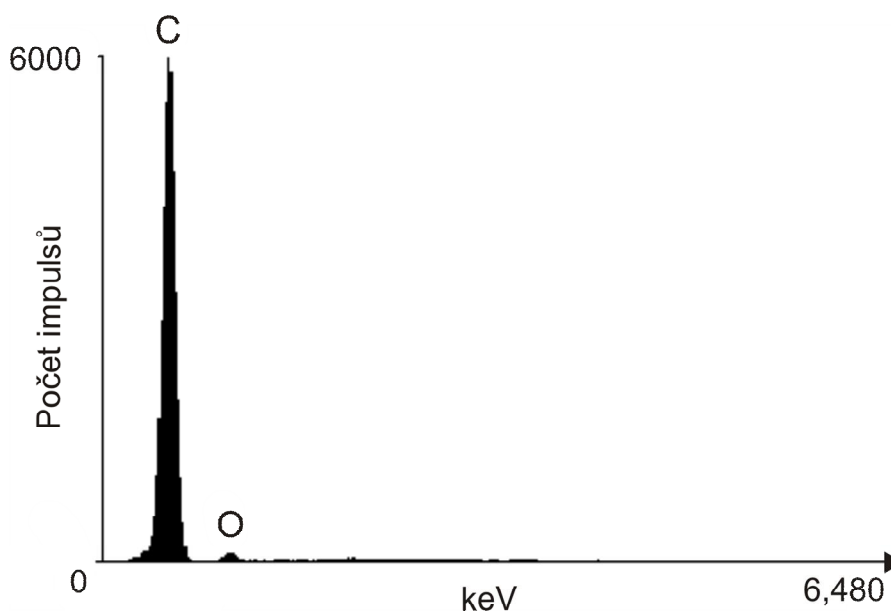


1.3. Výsledky výzkumu metodou rentgenové mikroanalýzy a rastrovacího mikroskopu (SEM)



Obr. 42. Struktura získaná pomocí rastrovacího mikroskopu

Výsledek zkoumání chemického složení je zobrazen na obr.43. Vyplývá z něj, že v materiálu je pouze čistý uhlík. Zbytkové hodnoty kyslíku, které se objevily v grafu, jsou způsobeny nedbalým vypumpováním zkušební komory.



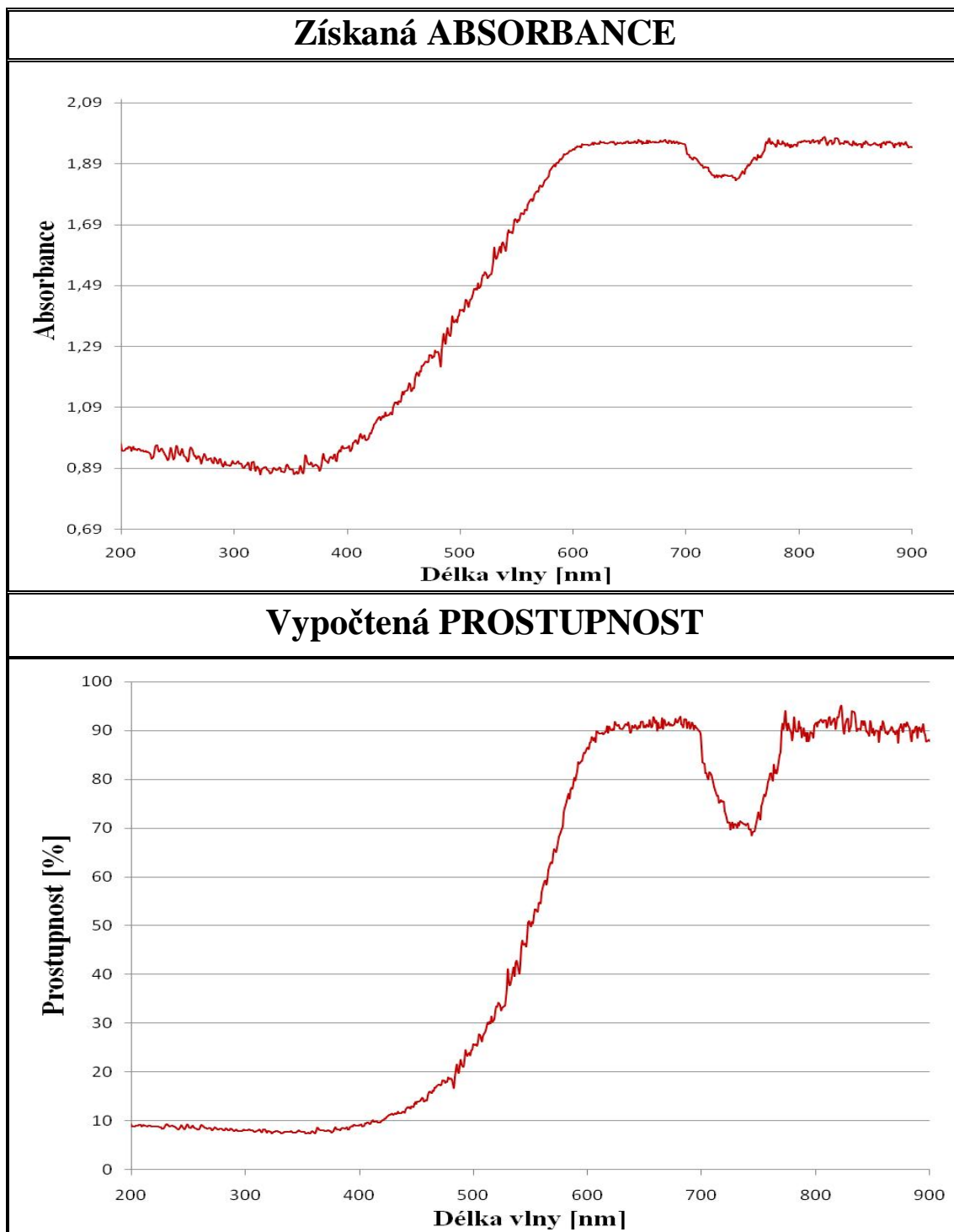
Obr. 43. Chemické složení zkušebního materiálu



1.4. Výsledky výzkumu absorbance materiálu

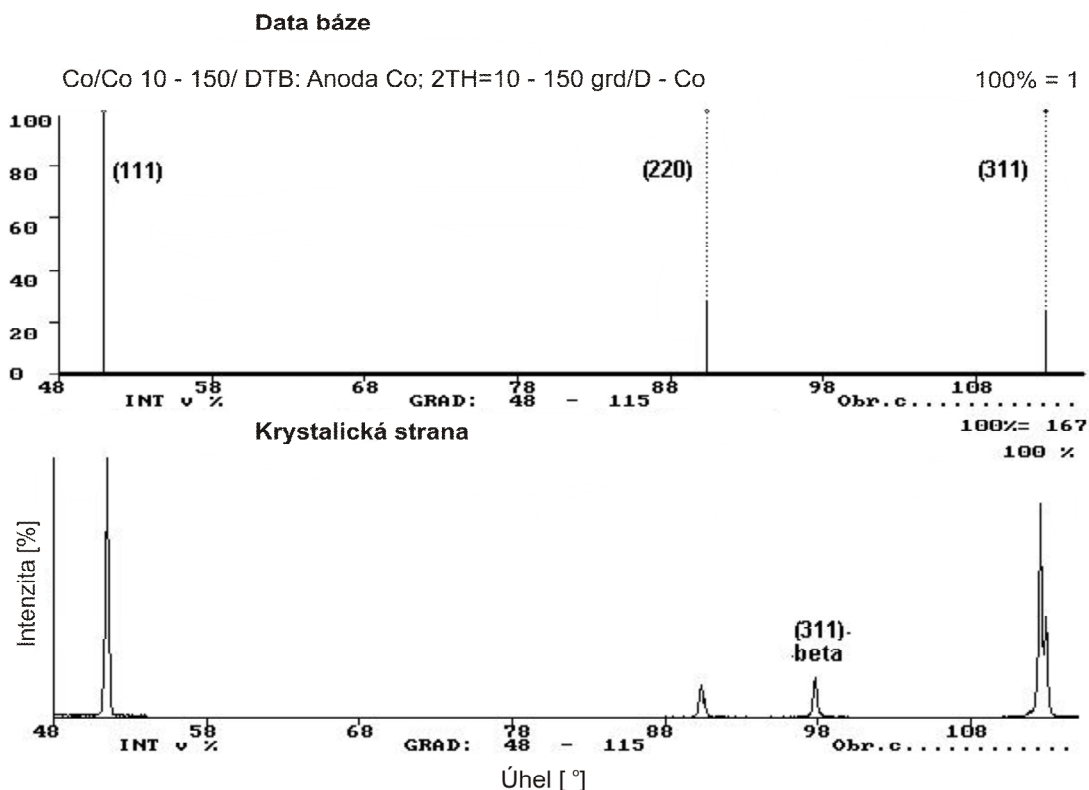
Výsledky zkoušek absorbance a transmitance jsou znázorněny v tabulce 18. Transmitance byla vypočtena na základě absorbance. Tento pokus ukázal, že při délce vlny 690 do 770 nm dochází ke zřetelným poruchám propustnosti.

Tab. 18. Absorbance a prostupnost získané experimenty v závislosti na délce vlny





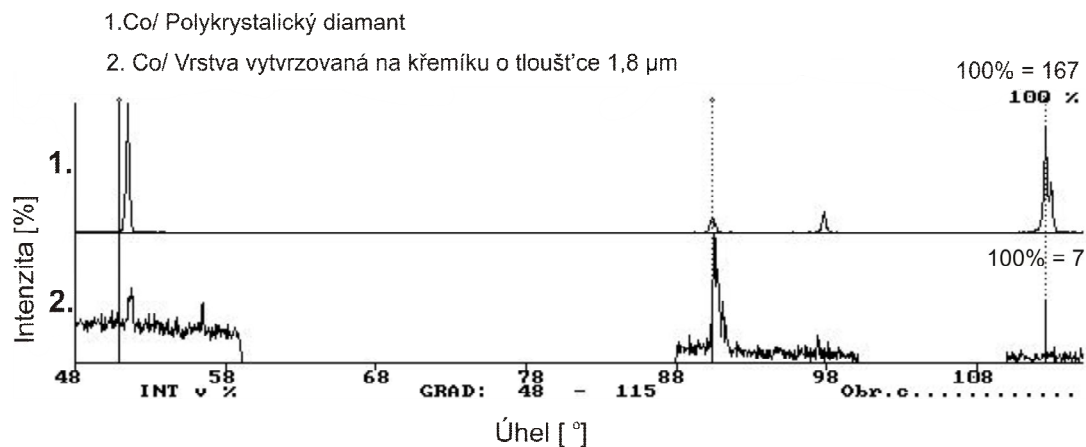
1.5. Výsledky výzkumu metodou difrakce rentgenových paprsků



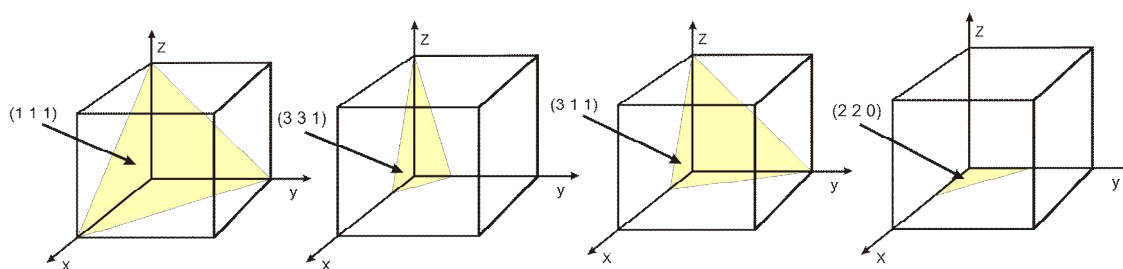
Obr. 44. Diagram z difrakčního výzkumu

Tab. 19. Získané výsledky.

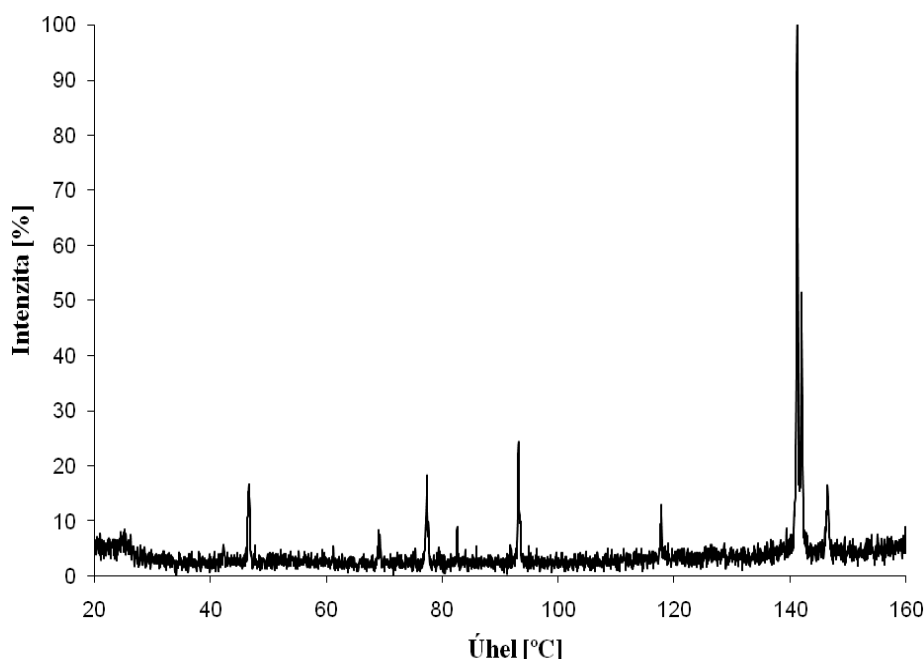
Rovina	Úhel [°]	Mezní vzdálenost rovin [Å]	Intenzita [%]
(111)	51,4835	2,031	82,457
(220)	90,3843	1,2616	14,648
(311 beta)	97,802	1,1878	14,130
(311)	112,6453	1,0756	100



Obr. 45. Porovnání tenké vrstvy diamantu s tlustou polykrystalickou vrstvou



Obr. 46. Roviny vyjádřené z výzkumu



Obr. 47. Roviny získané z výzkumu rentgenové difrakce bez rotujícího vzorku s měděnou anodou.

Zkouška byla provedena dvěma metodami, zároveň s nerotujícím, ale i s otáčeným vzorkem. Zkoumaný materiál měl velké zrno (kolem 100 μm). Příliš malé množství krystalů znemožňuje správné prozkoumání vzorku, jejich množství by se mělo pohybovat v rozmezí 10000 – 100000 krystalů. Všechny zkoušky byly zanalyzovány, porovnány s databankou pro diamant. Rentgenogram ukázal výraznou odezvu plochy (311) znázorněnou na obr.44., její intenzita byla cca pět krát větší než udává databanka. Při měření s nerotujícím vzorkem (obr.47.) plocha (111) byla výrazně potlačena. S měděnou anodou se zřetelně objevila plocha (331). Prioritní orientaci krystalů z hlediska jejich úhlu uložení není možné jednoznačně určit, dle výsledků jsou krystaly orientovány ve všech směrech.



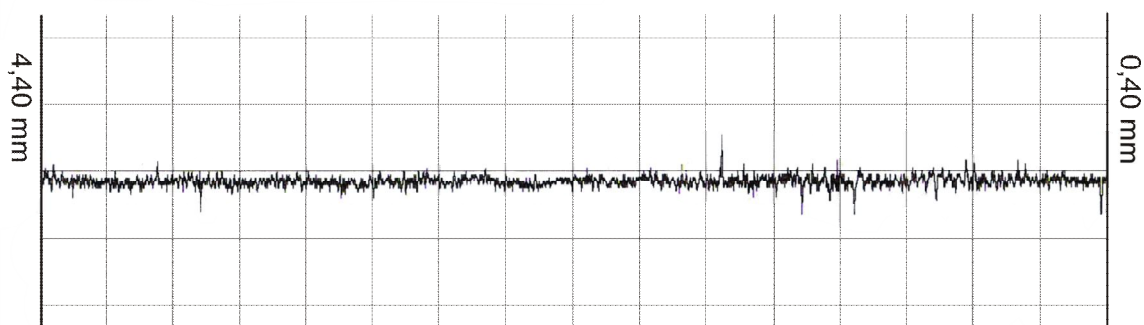
1.6. Výsledky výzkumu drsnosti povrchu diamantu

Zkoušky byly provedeny na vyleštěné i na krystalické straně při následujících podmínkách:

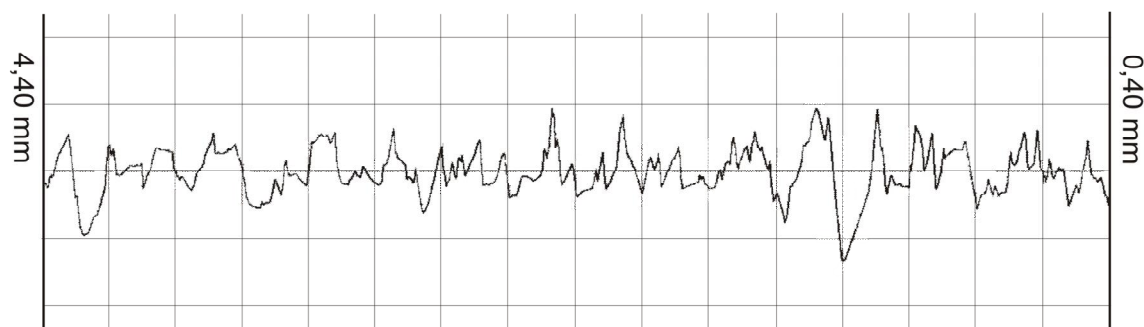
- Čidlo – TK 300
- Rozsah měření – 80 μm
- Délka zkušebního vzorku – 4 mm
- Rychlost měření – 0,5 mm/s
- Přesnost měření – 0,001 μm
- Norma – ISO 11562

Tab. 20. Hodnoty drsností.

Veličina	Jednotka	Leštěná strana	Krystalická strana
		Hodnota	Hodnota
R_a	$[\mu\text{m}]$	0,032	5,511
R_z	$[\mu\text{m}]$	0,14	30,77
R_{max}	$[\mu\text{m}]$	0,24	45,50



Obr. 48. Profil leštěného povrchu na úseku 4 mm



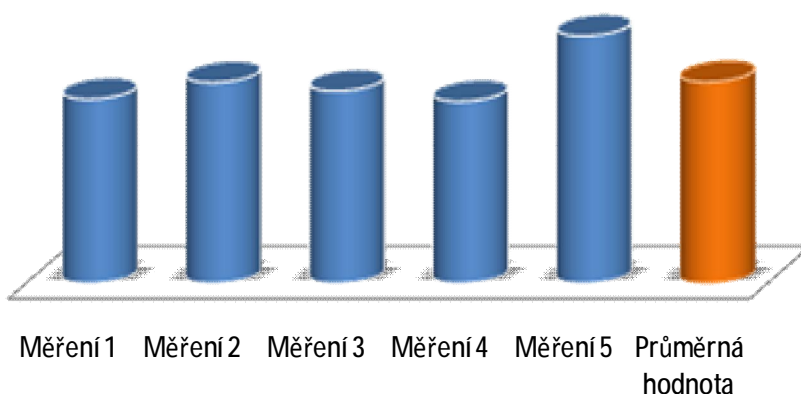
Obr. 49. Profil krystalického povrchu na úseku 4 mm

1.7. Výsledky výzkumu mikrotvrdosti diamantu

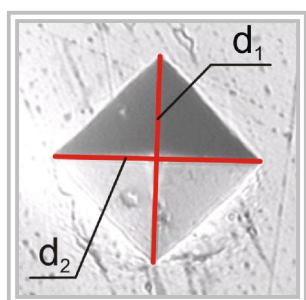
Zkoušky mikrotvrdosti byly provedeny přístrojem Micromet 2101 od firmy Buehler. Výsledky jsou znázorněny v tab.21 a na obr.50. Zkouška potvrdila velmi vysokou tvrdost polykrystalického diamantu. Z analýzy získaných údajů vyplývá, že získaná tvrdost je větší než hrotu použitého při zkoušce. Jak je zřejmé, není to možné, tvrdost hrotu činí cca 100 GPa. Tato chyba je způsobena pružnou deformací materiálu po provedení vniku. Získaná plocha průřezu po odejmutí zatížení se zmenší, následně počítač odečetl menší plochu vniku a chybně vypočítal tvrdost. Zhruba je možné předpokládat, že tvrdost zkoumaného materiálu je obdobná jako identoru použitého při zkoušce. Pro přesné určení tvrdosti bude provedena zkouška nanotvrdosti.

Tab. 21. Naměřené hodnoty mikrotvrdosti

Měření	HV 0,5	$d_1[\mu\text{m}]$	$d_2[\mu\text{m}]$	$d[\mu\text{m}]$
1.	14103	8,3	7,9	8,1
2.	15372	7,6	8,0	7,8
3.	14728	8,9	7,0	7,95
4.	13932	8,0	8,3	8,15
5.	18927	7,2	6,8	7,0
Průměrná hodnota	15412			



Obr. 50. Grafické zobrazení střední tvrdosti



Obr. 51. Snímek vtisku zhotovený optickým mikroskopem, zvětšení 40 x



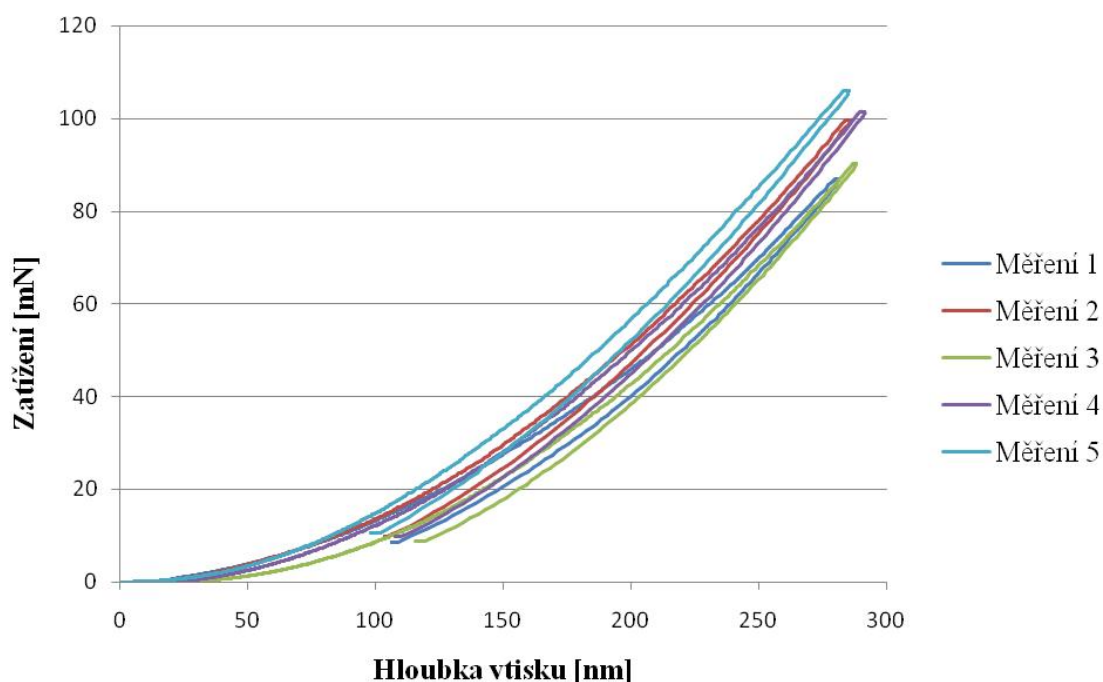
1.8. Výsledky výzkumu nanotvrdosti diamantu

Zkouška nanotvrdosti byla provedena přístrojem Nano Indenter XP. Výsledky zkoušek jsou znázorněny v tab.22. Vykonané zkoušky potvrdily zároveň jak velmi vysokou tvrdost tak velmi vysoký Youngův modul polykrystalického diamantu. Byly prováděny na vyleštěné straně diamantu.

Tab. 22. Získané hodnoty tvrdosti a Youngova modulu.

Číslo měření	Průměrná hodnota na definované oblasti		S odlehčením	
	Youngův modul [GPa]	Tvrdost [GPa]	Youngův modul [GPa]	Tvrdost [GPa]
Měření 1	1040,1	81,2	1039,2	81,6
Měření 2	1112,8	77,1	1201,9	97,2
Měření 3	386,3	40,4	1022,7	81,3
Měření 4	711,1	61,4	1175,2	94,3
Měření 5	974,4	81,8	1306,6	111,1
PRŮMĚRNÁ HODNOTA	845	68,5	1149 ± 157	93 ± 18

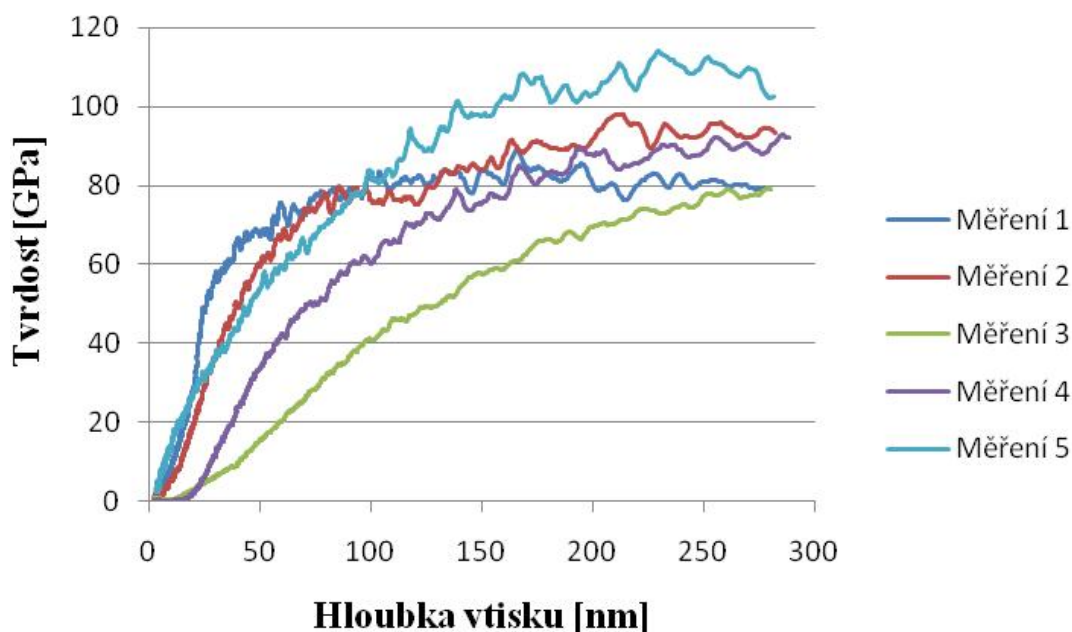
Přístroj ke zkoumání nanotvrdosti byl nastaven tak, aby do zkoumaného materiálu byl proveden vnik do hloubky 300 nm.



Obr. 52. Schema zatížení v závislosti na hloubce vtisku

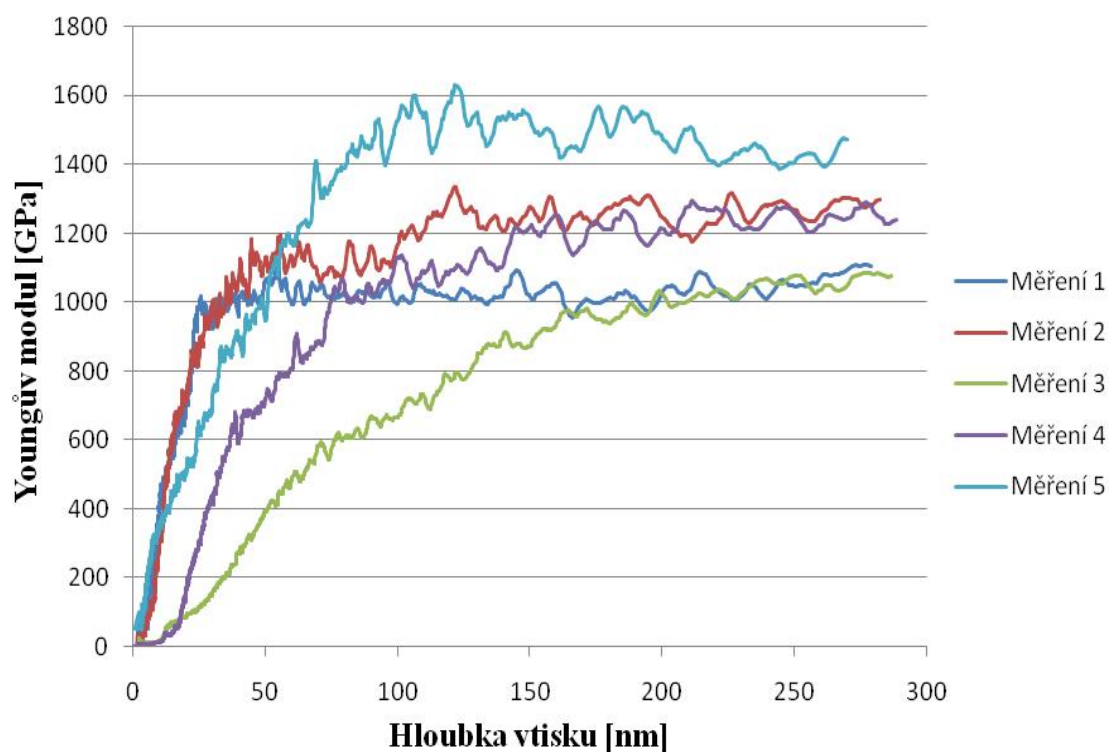


Získané hodnoty tvrdosti.



Obr. 53. Porovnání pěti měření tvrdosti

Získané hodnoty Youngova modulu.



Obr. 54. Porovnání pěti měření Youngova modulu



V. Diskuze výsledků a shrnutí

Cílem práce bylo určení vlastností polykrystalického diamantu vytvořeného metodou MPCVD, který bude využíván pro stavbu mikroprůtokových zařízení.

Určení chemického složení pomocí přídavného zařízení X – Ray (obr.43.) ukázalo, že vytvořený materiál vznikl v procesu, ve kterém byly použity velmi čisté plyny. Zabýváme se zde čistým uhlíkem.

Během detekce je velice důležitým parametrem propustnost světla. Částice DNA pohlcují ultrafialové světlo s délkou vlny v rozsahu 260 nm, a tímto způsobem dávají signál o své přítomnosti pro přístroj měřící intenzitu světla propouštěného vzorkem. Toto je základní parametr kvalifikující zařízení pro dané použití. Provedený výzkum ukázal, že propustnost zkoumaného materiálu začíná pro vlny s délkou 550 nm, a porucha propustnosti se pohybuje v rozsahu 700 – 800 nm (tab.18.). Když porovnáme tyto hodnoty s hodnotami získanými prof. Ralchenkem [46] je třeba uznat, že jsou chybné. Délka vlny, od které začíná propustnost činí 225 nm, a porucha propustnosti se pohybuje v rozsahu 2,5 – 6,3 μm . Tento rozdíl mohl vzniknout tím, že výzkum byl proveden na kapalinovém spektrofotometru, který nebyl přizpůsoben pro výzkum tuhých těles. Také je možné, že vzorek nebyl nastaven kolmo k přechodu světelného svazku.

Po provedení výzkumu nanotvrdosti diamantu byla získána hodnota kolem 93 GPa, Youngův modul 1150 GPa (tab.22.). Získaná hodnota tvrdosti potvrzuje, že máme co do činění s jedním z nejtvrdších materiálů, který se vyskytuje v přírodě. Hodnota Youngova modulu hovoří o velmi vysoké pružnosti materiálu.

Zkoumaný povrch byl vyleptán laserem. Byla získána velmi dobrá drsnost $R_a=0,032 \mu\text{m}$ (tab.20.). Získaná hodnota je dostačující, jak je známo proces vytvoření takového zařízení je velmi nákladný. Toto zařízení nemůže být jednorázové, mytí kanálů po elektroforetických rozvodech by nemělo být znesnadněno drsností kanálů. Během vytváření zařízení je třeba dávat pozor na přesnost provedení matrice. Čip je zhotoven metodou repliky, diamant je vytvořen na křemíku a nerovnosti mikrokanálů jsou patrné na diamantu.

Výzkum rentgenové difrakce ukázal, že není schopen určit prioritní orientaci krystalů a úhel položení. Je možno zjistit, že krystaly jsou orientovány ve všech směrech.



Prof. Ralchenko z Moskvy [46] předložil výsledky o tepelné vodivosti diamantu vytvořeného metodou MPCVD. Tepelná vodivost se mění v závislosti na směru vedení tepla. Ve srovnání s materiály, které je možné použít pro mikroprůtoková zařízení nejlépe vyhovuje diamant s hodnotou kolem $2100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Toto je spojeno se strukturou materiálu, která má sloupcovou stavbu vyplývající ze směru růstu zrn. Má v kolmém směru od 10 do 15% větší hodnotu než ve směru rovnoběžném. Tato hodnota tepelné vodivosti je velmi důležitým parametrem, protože během elektroforetického procesu se uvolňuje teplo, které kdyby nebylo odvedeno, mohlo by vést ke zničení zařízení nebo zkoumané látky.

Po provedení výzkumů bylo zjištěno, že polykrystalický diamant je vytvořen metodou MPCVD a bude velmi dobrý pro tento typ aplikací. Má především velmi dobré dielektrické vlastnosti, propustnost světla, dokonalou tepelnou vodivost a také mechanické vlastnosti nesrovnatelné s žádným jiným materiálem. Neutrálnost v biochemickém prostředí z něho činí ideální materiál pro biomedicínské použití. Nejvhodnějším by byl monokrystalický materiál, ale technologické možnosti omezují vytvoření monokrystalů větších než 1 cm^3 . Důležitou předností polykrystalického diamantu (MPCVD) je to, že v komorách je možno vytvářet destičky s průměrem až do 100 mm. Toho však lze jen stěží dosáhnout s ohledem na dlouhou dobu nanášení, může to trvat dokonce několik týdnů.

Hlavní nevýhodou tohoto zařízení je velmi složitý, dlouhotrvající a nákladný proces vytváření. Velmi důležitým činitelem během vytváření je použití velmi čistých plynů. Ty mají vliv hlavně na optické a termické vlastnosti diamantu, které se značně zhoršují. Kvalita provedení křemičité matice má výrazný vliv na drsnost získaného diamantu, což následně znesnadňuje detekci, jakož i udržení zařízení v čistotě.

Povrchové závady viditelné (tab.17,15.) na vyleštěné straně vzorku mohly vzniknout během laserového leštění. Je také možné, že po mokré chemické leptání křemíku byl nepřesně zneutralizován vodní roztok hydroxidu draselného (louch draselný KOH) a byl poleptán povrch.



VI. Závěr

V dnešní době moderní technologie není problém vytvořit kanály v řádech několika mikrometrů, stále ale zůstávají v oblasti teorie zařízení s kanály o rozměru několika nanometrů, což je další etapou miniaturizace zařízení.

Cílem mé práce bylo určení vlastností polykrystalického diamantu vytvořeného metodou MPCVD, který bude využit pro budování mikroprůtokových zařízení.

Tato práce byla rozdělena do dvou částí. V teoretické části byla představena mikroprůtoková zařízení. Byly charakterizovány vlastnosti přírodního diamantu ve srovnání s umělým diamantem, který byl vytvořen za pomoci CVD techniky. Byl také popsán proces polykrystalického vzniku hrubozrnného diamantu vytvořeného metodou MPCVD, na kterém byly provedeny výzkumy. V praktické části byla popsána metodika měření výzkumů, získané údaje a způsob jejich získání. Tyto výsledky byly představeny v grafech, obrázcích a v tabulkách.

Cílem práce bylo provést řadu výzkumů, které charakterizovaly diamantový vzorek vytvořený metodou MPCVD :

- První tři experimenty určily stav povrchu, byly provedeny pomocí optického mikroskopu (tab.15.), konfokálního mikroskopu (tab.16,17.) a rastrovacího elektronového mikroskopu (obr.42.).
- Pro určení propustnosti světla byla změřena transmitance (= schopnost tělesa propouštět elektromagnetické záření), která je uvedena v tabulce 18.
- Pro určení orientace krystalů byl proveden výzkum rentgenové difrakce (obr.44,47, tab.19).
- Chemické složení bylo určeno metodou rentgenové mikroanalýzy EDS (obr.43).
- Byl proveden profilometrický výzkum stanovení drsnosti povrchu. Výsledky byly představeny v tabulce 20.
- Dalším výzkumem bylo určení tvrdosti materiálu. Byla tedy zjištěna nano a mikrotvrdost, které jsou uvedeny v tab. 21,22.

Výsledky této práce jsou součástí projektu ERA – NET MNT/98/2006 pod názvem „***Diamantová mikroprůtoková zařízení pro genomiku a proteomiku***“. (angl. *Diamond Microfluidic Devices for genomics and proteomics*)



VII. Použitá literatura

- [1] LARRY J. KRICKA,; *Microchips, microarrays, biochips and nanochips: personal laboratories for the 21st century* ARTICLE Clinica Chimica Acta, Volume 307, Issues 1-2, May 2001, Pages 219-223.
- [2] HARRISON, D.J.; MANZ, A.; FAN, Z.; LŮDI, H.; WIDMER, M.; *Capillary Electrophoresis and Sample Injection Systems Integrated on a Planar Glass Chip*; Anal. Chem., 64 1992.
- [3] DZIUBAN J., NIERADKO Ł., GÓRECKA-DRZYŻGA A., MRÓZ J., *Kapilarne mikrosystemy do całkowitej analizy mediów wieloskładnikowych (I)*, Elektronizacja 7-8 (1997) str. 4-8.
- [4] KARCZEWSKA A.; *Sekwencjoner DNA nowej generacji – dobór materiału*; Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska (2002).
- [5] BERGVELD P., *The Challenge of Developing, Micro total Analysis Systems'94 Proceedings of the μTAS'94 Workshop*, 21-22 Nov. 1994. 1994 Kluwer Academic Publishers, str. 1-5.
- [6] URL <<http://www.wemif.pwr.wroc.pl/agd/etd7202.pdf>> [2006–15–11].
- [7] HULANICKI A., *Współczesna chemia analityczna – Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [8] URL <<http://www.micronit.com/>> [2006–15–11].
- [9] URL <<http://zto.mchtr.pw.edu.pl/download/98.pdf>> [2006–15–11].
- [10] RAYMOND, D.E.; MANZ, A.; WIDMER, M.; *Continuous Separation of High Molecular Weight Compounds Using A Microliter Volume Free-Flow Electrophoresis Microstructure* (1996).
- [11] EFFENHAUSER, C.S.; PAULUS, A.; MANZ, A.; WIDMER, H.M.; *High-Speed Separation of Antisense Oligonucleotides on a Micromachined Capillary Electrophoresis Device*; (1994).
- [12] HARRISON, D.J.; MANZ, A.; FAN, Z.; LŮDI, H.; WIDMER, M.; *Capillary Electrophoresis and Sample Injection Systems Integrated on a Planar Glass Chip*; Anal. Chem., 67 1992.
- [13] WOOLEY, A.T.; MATHIES, R.A.; *Ultra-high-speed DNA sequencing using capillary electrophoresis chips*; anal. Chem., 67 (1995).
- [14] KOUTNY, L.; SCHMALZING, D.; SALAS-SOLANO, O.; EL-DIFRAWY, S.; ADOURIAN, A.; BOUNOCORE, S.; ABBEY, MC EWAN, P.; EHRLICH, D.; *Eight Hundred-Base Sequencing in a Microfabricated Electrophoretic Device*; Anal. Chem., 72 (2000).
- [15] SCHMALZING, D.; ADOURIAN, A.; KOUTNY, L.; ZIAUGRA, L.; MATSUDAIRA, P.; EHRLICH, D.; *DNA Sequencing on Microfabricated Electrophoretic Devices*; Anal. Chem., 70 (1998).
- [16] JACOBSON, S.C.; RAMSEY, J.M.; *Microchip Electrophoresis with sample stacking*; Electrophoresis Apr; 16 (1995).
- [17] SCHWARTZ H.E.; PALMIERI R.H., NOLAN J.A., BROWN R.; *Introduction to Capillary Electrophoresis of Proteins and Peptides*; (1993).
- [18] WOOLEY, A.T.; MATHIES, R.A.; *Ultra-high-speed DNA fragment separation using microfabricated capillary array electrophoresis chips*; (1994).
- [19] ROSSIER, J.S.; SCHWARZ, A.; REYMOND, F.; FERRIGNO, R.; BIANCHI, F.; GIRAULT, H.H.; *Microchannel networks for electrophoretic separations*; (1999) (4-5).
- [20] McCORNIK, R.M.; NELSON, R.J.; ALONSO-AMIGO, M.G.; BENVEGNI, D.J.; HOOPER, H.H.; *Microchannel electrophoresis separations of DNA of injection-molded plastic substrates* Anal. Chem. 69 (1997).
- [21] LEE, G.; CHEN, S.; HUANG, G.; SUNG, W.; LIN, Y.; *Microfabricated plastic chips by hot embossing methods and their applications for DNA separation and detection*; (2001).
- [22] EFFENHAUSER, C.S.; BRUIN, G.J.M.; PAULUS, A.; EHRAT, M.; *Integrated Capillary Electrophoresis on Flexible Silicone Microdevices: Analysis of DNA Restriction Fragments and Detection of single DNA Molecules on Microchips*; Anal. Chem., 69 (1997).
- [23] BJÖRKMAN H., ERICSON C., HJERTÉN S., HJORT K.; *Diamond microchips for fast chromatography of proteins*; Sensors & Actuators B 79 (2001).
- [24] URL <http://www.wtec.org/loyola/mcc/mems_eu/Pages/Chapter-1.html> [2007–01–11].
- [25] URL <<http://www.chem.agilent.com/cag/bsp/orderingdetails/gerh.asp?KitPage=37068>> [2007–01–11].
- [26] URL <<http://www.debiotech.ch/products/msys/insulinpump.html>> [2007–01–11].
- [27] PAULUS A., *Planar Glass and Plastic Micromachined Devices for Drug Development in the Post-Genomic Era, Proceedings of MICRO.tec 2000 VDE World Micro-technologies Congress September 25-27 EXPO 2000 Hannover, VDE Verlag*, str. 449-504.



- [28] URL <<http://www.chem.agilent.com/Scripts/PCol.asp?lPage=494>> [2007-01-11].
- [29] URL <<http://www.affymetrix.com/products/system.affx>> [2007-01-11].
- [30] URL <<http://www.nanogen.com/products/instrumentation/nanochipcartridges/>> [2007-01-11].
- [31] URL <<http://www.if.uj.edu.pl/ZFD/Szymonski/nanomaterialy/nanomaterialy10.pdf>> [2007-02-15].
- [32] LESZEK A. DOBRZAŃSKI *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo* WNT Gliwice – Warszawa 2002.
- [33] URL <<http://www.ill.fr/dif/3D-crystals/bonding.html>> [2007-02-15].
- [34] URL <http://draco.uni.opole.pl/moja_fizyka/numer8/fullereny.html> [2007-02-15].
- [35] K. MITURA, S. MITURA Nanokrystaliczny diament: synteza, właściwości, zastosowania.
- [36] URL <<http://www.wec.com.pl/x.php/1,142/Diament.html?aff=506>> [2007-02-15].
- [37] WŁODZIMIERZ TRZEBIATOWSKI *Podręcznik chemii ogólnej i nieorganicznej dla wydziałów chemicznych Politechnik i Uniwersytetów Państwowe* Wydawnictwo Naukowe Wydanie VII Warszawa 1987.
- [38] URL <<http://pl.wikipedia.org/wiki/Diament>> [2007-02-15].
- [39] ROBERT F. DAVIS “*Diamond films and coatings Development, Properties, and Applications*” North Carolina State University Department of Materials Science and Engineering Raleigh, North Carolina.
- [40] URL <<http://www.if.p.lodz.pl/download/files/Int/TCw5.pdf>> [2007-03-15].
- [41] ANNA KARCZEWSKA, ALEKSANDRA SOKOŁOWSKA, *Materials for DNA sequencing chip*, Technical University of Lodz.
- [42] A.V. SUKHADOLAU, E.V. IVAKINA, V.G. RALCHENKO, A.V. KHOMICHC, A.V. VLASOV, A.F. POPOVICH, *Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures*.
- [43] URL <http://www.cvd-diamond.com/tfdqm/frames_e.htm> [2007-03-15].
- [44] NATALIA OWAD *Warstwy diamentowe* Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- [45] PIOTR KULA *Inżynieria warstwy wierzchniej* Łódź 2000.
- [46] VICTOR RALCHENKO *Synthesis of diamond from gas phase: technique, properties and applications*.
- [47] NAZARE, M.H.; NEVES, A.J. *Institution of Engineering and Technology Properties, Growth and Applications of Diamond* (2001).
- [48] URL <<http://www.factdiamond.com/technical/index.htm>> [2007-04-17].
- [49] LIU, H.; DANDY, D.S. William Andrew Publishing/Noyes *Diamond Chemical Vapor Deposition* (1995).
- [50] *Diamid Meeting ERA – NET MNT/98/2006*. Technical University of Lodz, Institute of Turbomachinery.
- [51] ROBERT F. DAVIS *Diamond films and coatings Development, Properties, and Applications* North Carolina State University Department of Materials Science and Engineering Raleigh, North Carolina.
- [52] URL <<http://instruments.nikon.ca/products/200/default.asp>> [2007-04-17].
- [53] Doc. RNDr. FRANTIŠEK LEDNICKÝ, CSc. *Polymery, jejich struktura a morfologie* (2006).
- [54] URL <www.olympus.co.jp> [2007-04-17].
- [55] MARTINA VIKOVÁ, Ing.; MICHAL VIK, Doc. Ing. PhD. *Využití konfokální laserové mikroskopie v materiálovém výzkumu*.
- [56] URL <<http://www.ncku.edu.tw/~rrmrc/instruments-cht.htm>> [2007-04-27].
- [57] URL <http://www.thermo.com/com/CMA/Images/Image_25730.jpg> [2007-04-17].
- [58] URL <<http://sentrad.com/main/Produk/Equipment/Amersham/UltraSpec2100.htm>> [2007-04-17].
- [59] NOWICKA-JANOWSKA T. *Spektrofotometria UV/VIS w analizie chemicznej* PWN Warszawa.
- [60] URL <http://pl.wikipedia.org/wiki/Prawo_Bragga> [2007-04-17].
- [61] B.D.CULITY *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich* PWN 1967.
- [62] URL <<http://www.metalloprofil.ru/?act=bd&bdid=2&gid=154&id=804&pid=152>> [2007-04-17].
- [63] Z. Rytel, W. Gundlach, T. Pelcyński *Encyklopedia Techniki, Budowa maszyn* PWN 1969.
- [64] URL <<http://www.kmt.vslib.cz/sekce/fotogalerie/26.jpg>> [2007-04-17].
- [65] URL <<http://www.iot.rwth-aachen.de/typo3temp/2ba1d5ef74.jpg>> [2007-04-17].
- [66] Ing. OLGA BLÁHOVÁ, Ph.D. *Nanoidentační měření povrchových vrstev* Habilitační práce (2007).